



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 102 19 685 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 C 57/05

DE 102 19 685 A 1

⑯ Aktenzeichen: 102 19 685.0
⑯ Anmeldetag: 2. 5. 2002
⑯ Offenlegungstag: 13. 11. 2003

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Berndt, Silke, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Müller-Engel, Klaus, Dr., 76297 Stutensee, DE;
Schindler, Götz-Peter, Dr., 68219 Mannheim, DE;
Rosowski, Frank, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Petzoldt, Jochen, Dr., 68163 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan
⑯ Ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan, bei dem man iso-Butan einer partiellen katalytischen Dehydrierung in der Gasphase unterwirft und mit dem iso-Buten-haltigen Produktgasgemisch eine Oxidationszone beschickt, nachdem man aus dem Produktgasgemisch die von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteile weitgehend abgetrennt hat. Der zur Beschickung der Oxidationszone benötigte Sauerstoff wird begleitet von Stickstoff zugeführt.

DE 102 19 685 A 1

DE 102 19 685 A 1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan, bei dem man

- 5 A) in einer Reaktionszone A das iso-Butan einer partiellen selektiven heterogen katalysierten Dehydrierung in der Gasphase unter Bildung eines Produktgemisches A, das iso-Buten und nicht umgesetztes iso-Butan enthält, unterwirft,
B) iso-Butan und iso-Buten enthaltendes Produktgasgemisch A zur Beschickung einer Reaktionszone B verwendet und in der Reaktionszone B das iso-Buten einer selektiven heterogen katalysierten Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase unter Bildung eines Methacrolein enthaltenden Produktgasgemisches B mit der Maßgabe unterwirft, dass der molare Umsatz an iso-Buten ≥ 95 mol-% beträgt und
10 C) Methacrolein enthaltendes Produktgasgemisch B ohne vorherige Abtrennung von darin enthaltenen Bestandteilen zur Beschickung einer Reaktionszone C verwendet und in der Reaktionszone C das Methacrolein einer selektiven heterogen katalysierten Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase unter Bildung eines Methacrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches C unterwirft.
- 15

[0002] Methacrylsäure ist eine bedeutende Grundchemikalie, die als solche und/oder in Form ihres Methylester zur Herstellung von Polymerisaten Verwendung findet, die beispielsweise in disperser Verteilung in wässrigem Medium befindlich als Bindemittel angewendet werden.

20 [0003] Aus der DE-A 33 13 573 ist ein wie eingangs beschriebenes Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan bekannt. Als besonders vorteilhaft erachtet die DE-A 33 13 573 dabei eine Verfahrensweise, bei welcher das Produktgasgemisch A ohne vorherige Abtrennung von darin enthaltenen Bestandteilen zur Beschickung der Reaktionszone B verwendet und als Quelle für den in der Reaktionszone B benötigten molekularen Sauerstoff reiner Sauerstoff verwendet wird.

25 [0004] Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise ist jedoch, dass einerseits die Selektivität der Methacrylsäurebildung per se und anderseits die Höhe der Bildung der selbst in geringsten Mengen besonders unerwünschten, da vom Zielpunkt schwer abtrennbar und bei Folgeverwendungen besonders störenden Nebenprodukte iso-Butyraldehyd und iso-Buttersäure nicht voll zu befriedigen vermag.

30 [0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein wie eingangs beschriebenes Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile nur noch in einem verminderten Umfang aufweist.

[0006] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan, bei dem man

- 35 A) in einer Reaktionszone A das iso-Butan einer partiellen selektiven heterogen katalysierten Dehydrierung in der Gasphase unter Bildung eines Produktgemische A, das iso-Buten und nicht umgesetztes iso-Butan enthält, unterwirft,
B) iso-Butan und iso-Buten enthaltendes Produktgasgemisch A zur Beschickung einer Reaktionszone B verwendet und in der Reaktionszone B das iso-Buten einer selektiven heterogen katalysierten Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase unter Bildung eines Methacrolein enthaltenden Produktgasgemisches B mit der Maßgabe unterwirft, dass der molare Umsatz an iso-Buten ≥ 95 mol-% beträgt und
40 C) Methacrolein enthaltendes Produktgasgemisch B ohne vorherige Abtrennung von darin enthaltenen Bestandteilen zur Beschickung einer Reaktionszone C verwendet und in der Reaktionszone C des Methacrolein einer selektiven heterogen katalysierten Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase unter Bildung eines Methacrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches C unterwirft,
- 45

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man aus dem iso-Butan und iso-Buten enthaltenden Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B von den darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens 80 mol-% abtrennt und der in der Reaktionszone B benötigte molekulare Sauerstoff der Reaktionszone B in Begleitung von molekularem Stickstoff zugeführt wird, wobei das molare Verhältnis V von molekularem Sauerstoff zu molekularem Stickstoff 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

[0007] D. h., V kann erfahrungsgemäß 1 : 2, oder 1 : 3, oder 1 : 4, oder 1 : 5, oder 1 : 6, oder 1 : 7, oder 1 : 8, oder 1 : 9, oder 1 : 10 betragen. Günstig ist ein Verhältnis V im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 5 bzw. im Bereich von 1 : 3 bis 1 : 5, oder 1 : 3,5 bis 1 : 4,5. In zweckmäßiger Weise wird beim erfahrungsgemäßen Verfahren die vorgenannte Begleitung des molekularen Sauerstoff durch molekularen Stickstoff so realisiert, daß man der Reaktionszone B den molekularen Sauerstoff als Bestandteil eines Gases zuführt, das den molekularen Sauerstoff und den molekularen Stickstoff bereits in einem genannten Verhältnis V enthält, oder nur aus molekularem Sauerstoff und molekularem Stickstoff in einem solchen Verhältnis V besteht. Bevorzugt wird beim erfahrungsgemäßen Verfahren als Quelle für den in der Reaktionszone B benötigten molekularen Sauerstoff wenigstens teilweise, besonders bevorzugt überwiegend bzw. ausschließlich Luft verwendet. Es kann jedoch z. B. der Reaktionszone B auch Luft und zusätzlich molekularer Sauerstoff oder Luft und zusätzlicher molekularer Stickstoff oder Luft und zusätzlich ein Gemisch aus molekularem Stickstoff und molekularem Sauerstoff, das die beiden Gasbestandteile in einem anderen Verhältnis als Luft enthält, zugeführt werden. Erfindungswesentlich ist nur, daß insgesamt das Verhältnis V eingehalten wird. Erfahrungsgemäß könnten der Reaktionszone B so molekularer Sauerstoff und molekularer Stickstoff auch räumlich getrennt zugeführt werden.

[0008] D. h., während gemäß der Lehre der DE-A 33 13 573 die selektive heterogen katalysierte Partialoxidation des iso-Butens in der Reaktionszone B in einem Reaktionsgasgemisch befindlich erfolgt, das vor allem iso-Buten, iso-Butan und molekularen Sauerstoff enthält, enthält das Reaktionsgasgemisch in der Reaktionszone B beim erfahrungsgemäßen Verfahren in notwendiger Weise iso-Buten, iso-Butan, molekularen Sauerstoff und molekularen Stickstoff. Das zusätzli-

DE 102 19 685 A 1

che Beisein des letzteren gewährleistet beim erfindungsgemäßen Verfahren in überraschender Weise eine Abnahme der unerwünschten Umsetzung von iso-Butan zu unerwünschtem Nebenprodukt.

[0009] Ein weiteres erfindungswesentliches Merkmal besteht darin, dass man aus dem iso-Butan und iso-Buten enthaltenden Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B von den darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens 80 mol-% abtrennt. Die molare Bezugsbasis ist dabei die Summe der im Produktgasgemisch B enthaltenen molaren Mengen der verschiedenen Einzelbestandteile. Die vorgenannte Abtrennung muß erfindungsgemäß nicht homogen über die verschiedenen Bestandteile erfolgen. Sie kann vielmehr einzelne Bestandteile quantitativ und andere nur partiell erfassen. Lediglich in der Summe muss die vorgenannte Prozentzahl von 80 mol-% erreicht werden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden aus dem Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B von den darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens 85 mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 mol-%, besser wenigstens 97 mol-% und am besten wenigstens 99 mol-% bzw. 100 mol-% abgetrennt. 5

[0010] Selbstredend kann das Beschickungsgasgemisch (= das Gemisch aller der Reaktionszone zugeführten Gasströme) der Reaktionszone B bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise neben den bereits genannten Bestandteilen zusätzlich noch andere Bestandteile wie z. B. CO, CO₂, H₂O, Edelgase wie He und/oder Ar, Wasserstoff, Methan, Ethylen, Ethan, Butane, Butene, Butine, Pentane, Propin, Allene, Propan, Propylen, Acrolein und/oder Methacrolein enthalten. 10

[0011] In der Regel sollte der Anteil des Beschickungsgasgemisches der Reaktionszone B an molekularem Stickstoff, bezogen auf die in diesem Beschickungsgasgemisch enthaltene Menge an iso-Buten, erfindungsgemäß nicht unter 500 mol-% betragen. D. h., beim erfindungsgemäßen Verfahren kann der Anteil des Beschickungsgasgemisches der Reaktionszone B an molekularem Stickstoff, bezogen auf die enthaltene Menge an iso-Buten, wenigstens 500 mol-%, oder wenigstens 600 mol-%, oder wenigstens 700 mol-% betragen. Im Normalfall wird das Verhältnis von im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B enthaltener molarer Menge an molekularem Stickstoff zu im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B enthaltener Menge an iso-Buten erfindungsgemäß jedoch ≤ 20 : 1, häufig ≤ 12 : 1 betragen. 20

[0012] Das molare Verhältnis von im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B enthaltener Menge an molekularem Stickstoff zu im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B enthaltener Menge an iso-Butan wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel nicht kleiner als 1 : 1 betragen. Im Normalfall wird dieses Verhältnis aber auch nicht oberhalb von 16 : 1 liegen. 25

[0013] D. h., erfindungsgemäß kann das molare Verhältnis von im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B enthaltener Menge an molekularem Stickstoff zu im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B enthaltener Menge an iso-Butan 1 : 1 bis 16 : 1, oder 2 : 1 bis 10 : 1, oder 2 : 1 bis 4 : 1 betragen. 30

[0014] Häufig wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zusammensetzung des Beschickungsgasgemisches der Reaktionszone B so wählen, daß es die nachfolgenden molaren Verhältnisse erfüllt:

iso-Butan : iso-Buten : N₂ : O₂ : H₂O : H₂ : sonstige = 10–40 : 4–8 : 20–70 : 5–20 : 0–20 : 0–5 : 0–5.

[0015] Mit Vorteil betragen die vorgenannten molaren Verhältnisse erfindungsgemäß = 35
15–25 : 4–8 : 40–60 : 10–15 : 5–15 : 0–1 : 0,1–3. Häufig werden sie etwa 20 : 6 : 50 : 12 : 10 : 0 : 2 betragen.

[0016] Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Verfahrensweise ist, daß in der Reaktionszone A, im Unterschied zum Fall einer homogenen und/oder heterogen katalysierten partiellen Oxidehydrierung von iso-Butan, wenigstens intermediär molekularer Wasserstoff gebildet wird, weshalb das Produktgasgemisch A in der Regel molekularen Wasserstoff enthält. Darüberhinaus verläuft die katalytische Dehydrierung in der Reaktionszone A ohne Zusatzmaßnahme endotherm, wohingegen eine katalytische Oxidehydrierung exotherm verläuft. 40

[0017] Vor der Verwendung des Produktgasgemisches A zur Beschickung der Reaktionszone B wird man erfindungsgemäß von der darin enthaltenen Menge an molekularem Wasserstoff in der Regel wenigstens 80 mol-%, bevorzugt wenigstens 85 mol-%, besonders bevorzugt wenigstens 90 mol-%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 mol-%, oder wenigstens 97 mol-%, oder wenigstens 99 mol-% und häufig die Gesamtmenge an molekularem Wasserstoff abtrennen. 45

[0018] In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das molare Verhältnis von im Produktgasgemisch A enthaltenem iso-Buten zu im Produktgasgemisch A enthaltenem molekularem Wasserstoff ≤ 10, üblicherweise ≤ 5, häufig ≤ 3, oft ≤ 2 betragen. 50

[0019] Im Normalfall wird der Reziprokwert des vorgenannten Verhältnisses 2 nicht überschreiten. D. h., üblicherweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das molare Verhältnis von im Produktgasgemisch A enthaltenem iso-Buten zu im Produktgasgemisch A enthaltenem molekularem Wasserstoff ≥ 0,5, meist ≥ 0,8, vielfach ≥ 1,2 oder 1,5 betragen. 55

[0020] Im Unterschied dazu wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das molare Verhältnis von im Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B (d. h., im Beschickungsgasgemisch B) enthaltenem molekularem Wasserstoff zu im Beschickungsgasgemisch B enthaltenem iso-Buten in der Regel ≤ 1 : 10, üblicherweise ≤ 1 : 50, oft ≤ 1 : 100 betragen. 60

[0021] Neben molekularem Wasserstoff enthält das Produktgasgemisch A als von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteilen in Regel noch Gase aus der Gruppe umfassend N₂, CO, CO₂, H₂O, Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen sowie gegebenenfalls O₂ und andere. 65

[0022] Selbstredend wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren aus dem Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B die vorgenannten Bestandteile in der Regel im Verbund, d. h., normalerweise auch gemeinsam mit dem im Produktgasgemisch A enthaltenen molekularen Wasserstoff, vom im Produktgasgemisch A enthaltenen iso-Butan und iso-Buten weitgehend (z. B. zu wenigstens 80 mol-%, oder zu wenigstens 85 mol-%, bzw. zu wenigstens 90 mol-% oder zu wenigstens 95 mol-%, oder zu wenigstens 97 mol-% bzw. zu wenigstens 99 mol-%) oder vollständig abtrennen. Jedoch ist eine solche Verbundabtrennung erfindungsgemäß nicht zwingend. Vielmehr kann erfindungsgemäß auch von einem im Produktgasgemisch A enthaltenen Bestandteil mehr und von einem anderen im Produktgasgemisch A enthaltenen Bestandteil weniger abgetrennt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt wird man jedoch aus dem Produktgasgemisch A, vor seiner Verwendung zu Beschickung der Reaktionszone B, von allen darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens eine Teilmenge abtrennen. 70

DE 102 19 685 A 1

- [0023] Um in der Reaktionszone A bei der erfindungsgemäß durchzuführenden partiellen heterogen katalysierten Dehydrierung, bezogen auf einmaligen Durchgang, interessante Umsätze zu erreichen, muß man in der Regel bei relativ hohen Reaktionstemperaturen arbeiten (in typischer Weise liegen diese Reaktionstemperaturen bei 300 bis 700°C). Da die Dehydrierung (Spaltung von C-H) gegenüber der Crackung (Spaltung von C-C) kinetisch benachteiligt ist, erfolgt sie an selektiv wirkenden Katalysatoren. Pro gebildetem iso-Butenmolekül wird dabei in der Regel ein Wasserstoffmolekül als Nebenprodukt erzeugt. Infolge der selektiv wirkenden Katalysatoren, die üblicherweise so beschaffen sind, daß sie unter Ausschluß von Sauerstoff bei den oben genannten Temperaturen (z. B. bei 600°C) eine signifikante Dehydrierung entfalten (bei iso-Butan-Belastungen der Katalysatoren von z. B. 1000 h⁻¹ (NI/I Kat. · h) beträgt die iso-Butenausbeute im Regelfall wenigstens 30 mol-% im einmaligen Durchgang (bezogen auf eingesetztes iso-Butan)), entstehen Nebenprodukte wie Methan, Ethylen, Propan, Propen und Ethan nur in untergeordneten Mengen.
- [0024] Da die Dehydrierreaktion unter Volumenzunahme abläuft, kann der Umsatz durch Erniedrigung des Partialdrucks der Produkte gesteigert werden. Dies läßt sich in einfacher Weise z. B. durch Dehydrierung bei verminderter Druck und/oder durch Zumischen von im wesentlichen inertem Verdünnungsgasen wie z. B. Wasserdampf erreichen, der für die Dehydrierreaktion im Normalfall ein Inertgas darstellt. Eine Verdünnung mit Wasserdampf bedingt als weiteren Vorteil in der Regel ein vermindertes Verkoken des verwendeten Katalysators, da der Wasserdampf mit gebildetem Koks nach dem Prinzip der Kohlevergasung reagiert. Außerdem kann Wasserdampf als Verdünnungsgas in der nachfolgenden Oxidationsstufe B mit verwendet werden. Wasserdampf läßt sich aber auch leicht teilweise oder vollständig aus dem Produktgasgemisch A des erfindungsgemäßen Verfahrens A abtrennen (z. B. durch Kondensieren), was die Möglichkeit eröffnet, bei der Weiterverwendung des dabei erhältlichen Produktgasgemisches A' in der Reaktionszone B den Anteil des als erfindungswesentlich mitzuverwendenden Verdünnungsgases N₂ zu erhöhen. Dabei ist es erfindungsgemäß durchaus möglich, die Gesamtmenge oder auch nur eine Teilmenge des in der Reaktionszone B erfindungsgemäß mitzuverwendenden molekularen Stickstoff auch schon zur Verdünnung in der Reaktionszone A mitzuverwenden. Weitere für die Reaktionszone A geeignete Verdünnungsmittel sind z. B. CO, CO₂ und Edelgase wie He, Ne und Ar. Prinzipiell kann in der Reaktionszone A aber auch ohne Verdünnungsmittel gearbeitet werden; d. h., das Beschickungsgasmisch der Reaktionszone A kann nur aus iso-Butan oder nur aus iso-Butan und molekularem Sauerstoff bestehen. Alle genannten Verdünnungsmittel können entweder für sich oder in Form unterschiedlichster Gemische in der Reaktionszone A mitverwendet werden. Erfindungsgemäß von Vorteil ist, daß die für die Reaktionszone A geeigneten Verdünnungsmittel in der Regel auch für die Reaktionszone B geeignete Verdünnungsmittel sind, weshalb ihre quantitative Abtrennung aus dem Produktgasgemisch A erfindungsgemäß nicht unabdingbar ist. Generell sind sich in der jeweiligen Reaktionszone inert verhaltende (d. h., zu weniger als 5 mol-%, bevorzugt zu weniger als 3 mol-% und noch besser zu weniger als 1 mol-% sich chemisch verändernde) Verdünnungsmittel bevorzugt. Prinzipiell kommen für die erfindungsgemäße Stufe A alle im Stand der Technik bekannten Dehydrierkatalysatoren in Betracht. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen. Nämlich in solche, die oxidischer Natur sind (z. B. Chromoxid und/oder Aluminiumoxid) und in solche, die aus wenigstens einem auf einem, in der Regel oxidischen, Träger abgeschiedenen, in der Regel vergleichsweise edlen, Metall (z. B. Platin) bestehen.
- [0025] Unter anderem können damit für die erfindungsgemäße Stufe A alle Dehydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die in der DE-A 100 60 099 (das Ausführungsbeispiel), der WO 99/46039, der US-A 4,788,371, der EP-A 705 136, der WO 99/29420, der US-A 5 220 091, der US-A 5 430 220, der US-A 5 877 369, der DE-A 100 47 642, der EP-A 117 146, der DE-A 199 37 106, der DE-A 199 37 105, der DE-A 102 11 275 sowie der DE-A 199 37 107 empfohlen werden. Im besonderen können für alle in dieser Schrift als für die erfindungsgemäße Reaktionszone A geeignet angeprochenen Dehydrierverfahrensvarianten sowohl der Katalysator gemäß Beispiel 1, als auch gemäß Beispiel 2, als auch gemäß Beispiel 3, als auch gemäß Beispiel 4 der DE-A 199 37 107 eingesetzt werden.
- [0026] Dabei handelt es sich um Dehydrierkatalysatoren, die 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid, 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elements der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elements der dritten Nebengruppe, eines Elements der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan und/oder Zinn enthalten, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprozente 100 Gew.-% ergibt.
- [0027] Das im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderliche wenigstens eine Katalysatorbett (z. B. Fließbett, Wanderbett oder Festbett) kann den Dehydrierkatalysator zu unterschiedlichen Geometrien geformt enthalten. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Geometrien sind z. B. Formen wie Splitt, Tabletten, Monolith, Kugeln oder Extrudate (Stränge, Wagenräder, Sterne, Ringe).
- [0028] Die Länge im Fall von Extrudaten beträgt dabei zweckmäßig 2 bis 15 mm, häufig 2 bis 10 mm, vielfach 6 bis 10 mm, und der Durchmesser des Extrudatquerschnitts beträgt zweckmäßig 1 bis 5 mm, häufig 1 bis 3 mm. Die Wanddicke beträgt im Fall von Ringen vorteilhaft 0,3 bis 2,5 mm, ihre Länge 2 bis 15 mm, häufig 5 bis 15 mm und der Durchmesser ihres Querschnitts 3 bis 10 mm. Ein geeignetes Formgebungsverfahren offenbart z. B. die DE-A 100 47 642 sowie die DE-A 199 37 107. Es führt darauf, daß oxidische Trägermaterialien mit konzentrierter Mineralsäure (z. B. konzentrierte Salpetersäure) versetzt sich vergleichsweise gut kneten und mittels eines Extruders oder einer Strangpresse in einen entsprechenden Formkörper überführen lassen.
- [0029] Die Formkörper werden dann getrocknet, calciniert und anschließend in bestimmter Reihenfolge mit Salzlösungen übergossen. Abschließend wird wieder getrocknet und calciniert.
- [0030] Die für das erfindungsgemäße Verfahren relevante Reaktionszone A kann grundsätzlich in allen aus dem Stand der Technik für heterogen katalysierte, partielle Dehydrierungen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase an Festbettkatalysatoren bekannten Reaktortypen realisiert werden.
- [0031] Typische Reaktionstemperaturen liegen bei 200 bis 800°C, bzw. 400 bis 650°C. Der Arbeitsdruck liegt typisch im Bereich von 0,5 bis 10 bar. Typische Katalysatorbelastungen mit Reaktionsgas betragen 300 bis 16000 h⁻¹.
- [0032] Zur Durchführung der Reaktionszone A des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Verfahrensvarianten in Betracht. Beschreibungen solcher Verfahrensvarianten enthalten z. B. alle bezüglich der Dehydrierkatalysatoren genannten Schriften des Standes der Technik.

DE 102 19 685 A 1

- [0033] Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von erfindungsgemäß geeigneten Dehydrierverfahren enthält auch "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A."
- [0034] Charakteristisch für die partielle heterogen katalysierte Dehydrierung von iso-Butan ist, daß sie endotherm verläuft. D. h., die für die Einstellung der erforderlichen Reaktionstemperatur benötigte Wärme (Energie) muß entweder dem Reaktionsgas vorab und/ oder im Verlauf der katalytischen Dehydrierung zugeführt werden.
- [0035] Ferner ist es für heterogen katalysierte Dehydrierungen von iso-Butan aufgrund der hohen benötigten Reaktionstemperaturen typisch, daß in geringen Mengen schwiersiedende hochmolekulare organische Verbindungen, bis hin zum Kohlenstoff, gebildet werden, die sich auf der Katalysatoroberfläche abscheiden und selbige dadurch deaktivieren. Um diese nachteilige Begleiterscheinung zu minimieren, kann, wie bereits erwähnt, das zur katalytischen Dehydrierung bei erhöhter Temperatur über die Katalysatoroberfläche zu leitende iso-Butan mit Wasserdampf verdünnt werden. Sich abscheidender Kohlenstoff wird unter den so gegebenen Bedingungen nach dem Prinzip der Kohlevergasung teilweise oder vollständig eliminiert.
- [0036] Eine andere Möglichkeit, abgeschiedene Kohlenstoffverbindungen zu beseitigen, besteht darin, den Dehydrierkatalysator von Zeit zu Zeit bei erhöhter Temperatur mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas durchströmen und damit den abgeschiedenen Kohlenstoff quasi abzubrennen. Eine Unterdrückung der Bildung von Kohlenstoffablagerungen ist aber auch dadurch möglich, daß man dem katalytisch zu dehydrierenden iso-Butan, bevor es bei erhöhter Temperatur über den Dehydrierkatalysator geführt wird, molekularen Wasserstoff zusetzt.
- [0037] Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, Wasserdampf und molekularen Wasserstoff dem katalytisch zu dehydrierenden iso-Butan im Gemisch zuzusetzen. Ein Zusatz von molekularem Wasserstoff zur katalytischen Dehydrierung von iso-Butan mindert auch die unerwünschte Bildung von Allen, Acethylen und anderen Kohlevorläufern als Nebenprodukten.
- [0038] Bei der Mehrzahl der bekannten Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung von zu dehydrierenden Kohlenwasserstoffen wie iso-Butan wird die Dehydrierwärme außerhalb des Reaktors erzeugt und dem Reaktionsgas von außen zugeführt. Dies erfordert jedoch aufwendige Reaktor- und Verfahrenskonzepte und führt insbesondere bei hohen Umsätzen zu steilen Temperaturgradienten im Reaktor, mit dem Regelnachteil einer erhöhten Nebenproduktbildung.
- [0039] Alternativ kann die Dehydrierwärme auch unmittelbar im Reaktionsgas selbst dadurch erzeugt werden, daß man durch Zusatz von molekularem Sauerstoff entweder bei der Dehydrierung gebildeten oder zusätzlich zugeführten Wasserstoff exotherm zu Wasserdampf verbrennt. Dazu wird dem Reaktionsgas vor und/oder nach Eintritt in die den Dehydrierkatalysator enthaltende Reaktionszone ein molekularer Sauerstoff enthaltendes Gas und gegebenenfalls Wasserstoff zugesetzt. Entweder der Dehydrierkatalysator selbst (dies gilt für die meisten Dehydrierkatalysatoren) und/oder zusätzlich eingebrachte Oxidationskatalysatoren erleichtern im Regelfall die erwünschte Wasserstoffoxidation (vgl. DE-A 100 28 582). Solchermaßen mittels Wasserstoffverbrennung freigesetzte Reaktionswärme ermöglicht in günstigen Fällen den völligen Verzicht auf eine indirekte Reaktorheizung und damit vergleichsweise einfache Verfahrenskonzepte sowie auch bei hohen Umsätzen beschränkte Temperaturgradienten im Reaktor.
- [0040] Bei vorgenannter Verfahrensweise kann man auf die Mitverwendung von externem molekularem Wasserstoff z. B. dann verzichten, wenn man das Verfahrensprinzip der DE-A 102 11 275 anwendet.
- [0041] Nach diesem Verfahrensprinzip wird der katalytischen Dehydrierzone (hier die Reaktionszone A) ein den wenigstens einen zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff (hier iso-Butan) enthaltendes Reaktionsgas kontinuierlich zugeführt. Das Reaktionsgas wird in der katalytischen Dehydrierzone über wenigstens ein Katalysatorfestbett geführt, an welchem durch katalytische Dehydrierung molekularer Wasserstoff und partiell wenigstens ein dehydrierter Kohlenwasserstoff (hier iso-Buten) gebildet werden. Vor und/oder nach Eintritt in die katalytische Dehydrierzone wird dem Reaktionsgas wenigstens ein molekularer Sauerstoff enthaltendes Gas zugesetzt, der den in der katalytischen Dehydrierzone im Reaktionsgas enthaltenen molekularen Wasserstoff wenigstens teilweise zu Wasserdampf oxidiert. Dann wird der katalytischen Dehydrierzone ein Produktgasgemisch entnommen, das molekularen Wasserstoff, Wasserdampf, den wenigstens einen dehydrierten Kohlenwasserstoff und den wenigstens einen zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff enthält, in zwei Teilmengen identischer Zusammensetzung aufgeteilt und die eine der beiden Teilmengen wird als Quelle für molekularen Wasserstoff in die katalytische Dehydrierzone zurückgeführt (Kreisgas).
- [0042] Die andere Teilmenge würde man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Produktgasgemisch A entnehmen und nach erfindungsgemäßer Abtrennung der Reaktionszone B zuführen.
- [0043] Die Reaktionszone A kann beim erfindungsgemäßen Verfahren selbstredend auch so gestaltet sein, daß in Strömungsrichtung des Reaktionsgases auf das Festbett des Dehydrierkatalysators noch ein Katalysatorfestbett folgt, an dem im Reaktionsgas enthaltener molekularer Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff selektiv heterogen katalysiert wenigstens partiell zu Wasserdampf verbrannt wird, so daß das Produktgasgemisch A beim erfindungsgemäßen Verfahren weitgehend oder völlig an Wasserstoff frei sein kann. Diesbezüglich geeignete Katalysatoren offenbaren beispielsweise die US-A 4788371, die US-A 4886928, die US-A 5430209, die US-A 55530171, die US-A 5527979, die EP-A 832056 und die US-A 5563314.
- [0044] Eine geeignete Reaktorform für die erfindungsgemäße Reaktionszone A ist der Festbettrohr- bzw. Rohrbündelreaktor. D. h., der Dehydrierkatalysator und gegebenenfalls spezifischer Wasserstoffoxidationskatalysator, wie er z. B. in den Schriften US-A 4 788 372, US-A 4 88 928, US-A 5 430 209, US-A 5 550 171, US-A 5 527 979, US-A 5 563 314 und EP-A 832 056 offenbart wird, befindet sich in einem Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsröhren als Festbett. Die Reaktionsröhre werden üblicherweise dadurch indirekt beheizt, daß im die Reaktionsröhre umgebenden Raum ein Gas, z. B. ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird. Günstig ist es, diese indirekte Form der Aufheizung lediglich auf den ersten etwa 20 bis 30% der Festbettschüttung anzuwenden und die verbleibende Schüttlängen durch die im Rahmen der Verbrennung freigesetzte Strahlungswärme auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuwärmten. Das indirekte Aufheizen des Reaktionsgases kann in vorteilhafter Weise mit direktem Aufheizen durch Verbrennung mit molekularem Sauerstoff im Reaktionsgas gekoppelt werden. Auf diesem Weg ist in ver-

DE 102 19 685 A 1

gleichsweise einfacher Form eine annähernd isotherme Reaktionsführung erreichbar.

- [0045] Geeignete Reaktionsrohrinnendurchmesser betragen etwa 10 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfaßt 300 bis 1000 Reaktionssrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 700°C. Der Arbeitsdruck liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 5 bar, häufig bei 1 bis 2 bar oder auch bei 3 bis 8 bar. Mit Vorteil wird das Reaktionsgas dem Reaktionsrohr auf die Reaktionstemperatur vorerwärm t zugeführt. In der Regel verläßt das Produktgasgemisch das Reaktionsrohr mit einer anderen (höheren oder tieferen) Temperatur als der Eingangstemperatur (vgl. auch US-A 4 902849, US-A 4 996 387 und US-A 5 389 342). Im Rahmen der vorgenannten Verfahrensweise ist die Verwendung von oxidischen Dehydrierkatalysatoren auf der Grundlage von Chrom- und/oder Aluminiumoxid zweckmäßig. Häufig wird man kein Verdünnungsgas mitverwenden, sondern von im wesentlichen reinem iso-Butan als Ausgangsreaktionsgas ausgehen. Auch der Dehydrierkatalysator wird meist unverdünnt angewandt. Typische Katalysatorbelastungen mit iso-Butan liegen bei 500 bis 2000 h⁻¹ (= Nl/I Katalysator · h).
- [0046] Großtechnisch würde man etwa drei Rohrbündelreaktoren parallel betreiben, zwei dieser Reaktoren würden sich in der Regel im Dehydrierbetrieb befinden, während in einem der Reaktoren die Katalysatorbeschickung regeneriert wird.
- [0047] Selbstverständlich kann die erfundungsgemäße Reaktionszone A auch im Wanderbett gestaltet werden. Beispielsweise kann das Katalysatorwanderbett in einem Radialstromreaktor untergebracht sein. In selbigem bewegt sich der Katalysator langsam von oben nach unten während das Reaktionsgasgemisch radial fließt. Diese Verfahrensweise wird beispielsweise im sogenannten UOP-Olefplex-Dehydrierverfahren angewandt. Da die Reaktoren bei diesem Verfahren quasi adiabat betrieben werden, ist es zweckmäßig, mehrere Reaktoren hintereinander geschaltet zu betreiben (in typischer Weise bis zu vier). Dadurch lassen sich zu hohe Unterschiede der Temperaturen des Reaktionsgasgemisches am Reaktoreingang und am Reaktorausgang vermeiden (bei der adiabaten Betriebsweise fungiert das Reaktionsgasausgangsgemisch als Wärmeträger, von dessen Wärmeinhalt die Reaktionstemperatur abhängig ist) und trotzdem ansprechende Gesamtumsätze erzielen.
- [0048] Wenn das Katalysatorbett den Wanderbettreaktor verlassen hat, wird es der Regenerierung zugeführt und anschließend wiederverwendet. Als Dehydrierkatalysator kann für dieses Verfahren z. B. ein kugelförmiger Dehydrierkatalysator eingesetzt werden, der im wesentlichen aus Platin auf kugelförmigem Aluminiumoxidträger besteht. Um eine vorzeitige Katalysatoralterung zu vermeiden, wird dem zu dehydrierenden iso-Butan zweckmäßig Wasserstoff zugefügt.
- [0049] Der Arbeitsdruck liegt typisch bei 1 bis 5 bar. Das Wasserstoff zu iso-Butan Verhältnis (das molare) beträgt zweckmäßig 0,1 bis 1. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt bei 550 bis 650°C und die Katalysatorbelastung mit Reaktionsgasgemisch wird zu etwa 200 bis 1000 h⁻¹ gewählt. Die Katalysatorbeschickung kann auch hier aus einem Gemisch aus Dehydrier- und H₂-Oxidationskatalysatoren bestehen, wie es die EP-A 832 056 empfiehlt.
- [0050] Bei den beschriebenen Festbettverfahren kann die Katalysatorgeometrie ebenfalls kugelförmig, aber auch zylindrisch (hohl oder voll) sein.
- [0051] Als weitere Verfahrensvariante für die erfundungsgemäße Reaktionszone A beschreibt Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston Texas, 1992 a, N1 die Möglichkeit einer heterogen katalysierten Dehydrierung im Wirbelbett, bei der das iso-Butan nicht verdünnt wird.
- [0052] Zweckmäßigerweise werden dabei zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben, von denen sich eines in der Regel im Zustand der Regenerierung befindet. Als Aktivmasse kommt dabei Chromoxid auf Aluminiumoxid zum Einsatz. Der Arbeitsdruck beträgt typisch 1 bis 1,5 bar und die Dehydriertemperatur liegt in der Regel bei 550 bis 600°C. Die für die Dehydrierung erforderliche Wärme wird dadurch in das Reaktionssystem eingebracht, daß der Dehydrierkatalysator auf die Reaktionstemperatur vorerhitzt wird. Der Arbeitsdruck liegt regelmäßig bei 1 bis 2 bar und die Reaktionstemperatur beträgt typisch 550 bis 600°C. Die vorstehende Dehydrierweise ist in der Literatur auch als Snamprogetti-Yarsintez Verfahren bekannt.
- [0053] Alternativ zu den vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen kann die erfundungsgemäße Reaktionszone A auch nach einem von ABB Lummus Crest entwickelten Verfahren realisiert werden (vgl. Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston Texas, 1992, P1).
- [0054] Den bisher beschriebenen heterogen katalysierten Dehydrierverfahren des iso-Butan ist gemein, daß sie bei iso-Butanumsätzen von > 30 mol-% (in der Regel ≤ 70 mol-%) betrieben werden (bezogen auf einmaligen Reaktordurchgang).
- [0055] Erfundungsgemäß von Vorteil ist es, daß es für das erfundungsgemäße Verfahren ausreichend ist, in der Reaktionszone A einen iso-Butanumsatz von ≥ 5 mol-% bis ≤ 30 mol-% oder ≤ 25 mol-% zu erzielen. D. h., erfundungsgemäß kann die Reaktionszone A auch bei iso-Butanumsätzen von 10 bis 30 mol-% betrieben werden (die Umsätze beziehen sich auf einmaligen Reaktordurchgang). Dies röhrt unter anderem daher, daß die verbliebene Menge an nicht umgesetztem iso-Butan in der nachfolgenden Reaktionszone B mit molekularem Stickstoff verdünnt wird, was die iso-Butyraldehyd- und/oder iso-Buttersäurenebenproduktbildung mindert.
- [0056] Die im wesentlichen gleiche Wirkung erzielt der Stickstoff auch in der Reaktionszone C.
- [0057] Für die Realisierung der vorgenannten iso-Butanumsätze ist es günstig, die erfundungsgemäße iso-Butandehydrierung in der Reaktionszone A bei einem Arbeitsdruck von 0,3 bis 3 bar durchzuführen. Ferner ist es günstig, das zu dehydrierende iso-Butan mit Wasserdampf zu verdünnen. So ermöglicht die Wärmekapazität des Wassers einerseits einen Teil der Auswirkung der Endothermie der Dehydrierung auszugleichen und andererseits reduziert die Verdünnung mit Wasserdampf den Edukt- und Produktpartialdruck, was sich günstig auf die Gleichgewichtslage der Dehydrierung auswirkt. Ferner wirkt sich die Wasserdampfmitverwendung, wie bereits erwähnt, vorteilhaft auf die Standzeit des Dehydrierkatalysators aus. Bei Bedarf kann als weiterer Bestandteil auch molekularer Wasserstoff zugegeben werden. Das molare Verhältnis von molekularem Wasserstoff zu iso-Butan ist dabei in der Regel ≤ 5. Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu iso-Butan kann demnach bei der Reaktionszone-A-Variante mit vergleichsweise geringem iso-Butanumsatz ≥ 0 bis 30, zweckmäßig 0,1 bis 2 und günstig 0,5 bis 1 betragen. Als günstig für eine Verfahrensweise mit niedrigerem iso-Butanumsatz erweist es sich auch, daß bei einmaligem Reaktordurchgang des Reaktionsgases lediglich eine

DE 102 19 685 A 1

vergleichsweise niedrige Wärmemenge verbraucht wird und zur Umsatzerzielung bei einmaligem Reaktordurchgang vergleichsweise niedrige Reaktionstemperaturen ausreichend sind.

[0058] Es ist daher erfahrungsgemäß zweckmäßig bei der Reaktionszone-A-Variante mit vergleichsweise geringem iso-Butanumsatz die iso-Butandehydrierung (quasi) adiabat durchzuführen. D. h., man wird das Reaktionsgasausgangsgemisch in der Regel auf eine Temperatur von 500 bis 700°C erhitzen (z. B. durch Direktbefeuerung der es in einem Verheizer umgebenden Wandung), bzw. auf 550 bis 650°C. Im Normalfall wird dann ein einziger adibater Durchgang durch einen Katalysatorbett ausreichend sein, um den gewünschten Umsatz zu erzielen, wobei sich das Reaktionsgasgemisch um etwa 30°C bis 200°C (je nach Umsatz) abkühlen wird. Ein Beisein von Wasserdampf als Wärmeträger macht sich auch unter dem Gesichtspunkt einer adiabaten Fahrweise vorteilhaft bemerkbar. Die niedrigere Reaktionstemperatur ermöglicht längere Standzeiten des verwendeten Katalysatorbetts.

[0059] Prinzipiell ist auch die erfahrungsgemäße Reaktionszone A-Variante mit vergleichsweise geringem iso-Butanumsatz, ob adiabatisch oder isotherm gefahren, sowohl in einem Festbettreaktor als auch in einem Wanderbett- oder Wirbelbettreaktor durchführbar.

[0060] Bemerkenswerterweise ist zu ihrer Realisierung, insbesondere im adiabatischen Betrieb, ein einzelner Schachtofenreaktor als Festbettreaktor ausreichend, der von Reaktionsgasgemisch axial und/oder radial durchströmt wird.

[0061] Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um ein einziges Reaktionsrohr dessen Innendurchmesser 0,1 bis 10 m, eventuell auch 0,5 bis 5 m beträgt und in welchem das Katalysatorfestbett auf einer Trägervorrichtung (z. B. ein Gitterrost) aufgebracht ist. Das mit Katalysator beschickte Reaktionsrohr, das im adiabaten Betrieb wärmeisoliert sein kann, wird dabei mit dem heißen, iso-Butan enthaltenden, Reaktionsgas axial durchströmt. Die Katalysatorgeometrie kann dabei sowohl kugelförmig, strangförmig oder ringförmig sein. In vorteilhafter Weise ist der Katalysator im vorgenannten Fall aber auch splittförmig anwendbar. Zur Verwirklichung einer radialen Strömung des iso-Butan enthaltenden Reaktionsgases kann der Reaktor z. B. aus zwei in einer Mantelhülle befindlichen, zentrisch ineinander gestellten, zylindrischen Gitterrostern bestehen und die Katalysatorschüttung in deren Ringspalt angeordnet sein. Im adiabaten Fall wäre die Mantelhülle wiederum thermisch isoliert.

[0062] Als Katalysatorbeschickung für die erfahrungsgemäße Reaktionszone A-Variante mit Vergleichsweise geringem iso-Butanumsatz bei einmaligem Durchgang eignen sich insbesondere die in der DE-A 199 37 107 offenbarten, vor allem alle beispielhaft offenbarten, Katalysatoren.

[0063] Nach längerer Betriebsdauer sind vorgenannte Katalysatoren z. B. in einfacher Weise dadurch regenerierbar, daß man bei einer Temperatur von 300 bis 900°C, häufig bei 400 bis 800°C, oft bei 500 bis 700°C, zunächst in ersten Regenerierungsstufen mit Stickstoff und/oder Wasserdampf verdünnte Luft über das Katalysatorbett leitet. Die Katalysatorbelastung mit Regeneriergas kann dabei z. B. 50 bis 10000 h⁻¹ und der Sauerstoffgehalt des Regeneriergases 0,5 bis 20 Vol.-% betragen.

[0064] In nachfolgenden weiteren Regenerierungsstufen kann unter ansonsten gleichen Regenerierbedingungen als Regeneriergas Luft verwendet werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig empfiehlt es sich, den Katalysator vor seiner Regenerierung mit Inertgas (z. B. N₂) zu spülen.

[0065] Anschließend ist es in der Regel empfehlenswert, noch mit reinem molekularem Wasserstoff oder mit durch Inertgas verdünntem molekularem Wasserstoff (der Wasserstoffgehalt sollte ≥ 1 Vol.-% betragen) im ansonsten gleichen Bedingungsraster zu regenerieren. Häufig ist es vorteilhaft, die Regenerierprozedur mehrfach hintereinander durchzuführen.

[0066] Die erfahrungsgemäße Reaktionszone A-Variante mit vergleichsweise geringem iso-Butanumsatz (≤ 30 mol-%) kann in allen Fällen bei den gleichen Katalysatorbelastungen (sowohl das Reaktionsgas insgesamt, als auch das in selbigem enthaltene iso-Butan betreffend) betrieben werden wie die Varianten mit hohem iso-Butanumsatz (> 30 mol-%). Diese Belastung mit Reaktionsgas kann z. B. 100 bis 10000 h⁻¹, häufig 100 bis 3000 h⁻¹, d. h., vielfach ca. 100 bis 2000 h⁻¹ betragen.

[0067] In besonders eleganter Weise läßt sich die erfahrungsgemäße Reaktionszone A-Variante mit vergleichsweise geringem iso-Butanumsatz in einem Hordenreaktor verwirklichen.

[0068] Dieser enthält räumlich aufeinanderfolgend mehr als ein die Dehydrierung katalysierendes Katalysatorbett. Die Katalysatorbettanzahl kann 1 bis 20, zweckmäßig 2 bis 8 aber auch 4 bis 6 betragen. Die Katalysatorbetten sind vorzugsweise radial oder axial hintereinander angeordnet. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird in einem solchen Hordenreaktor der Katalysatorfestbetttyp angewendet.

[0069] Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von zentrisch ineinander gestellten zylindrischen Gitterrostern angeordnet.

[0070] In zweckmäßiger Weise wird das Reaktionsgasgemisch auf seinem Weg von einem Katalysatorbett zum nächsten Katalysatorbett, z. B. durch Überleiten über mit heißen Gasen erhitzte Wärmetauscherrippen oder durch Leiten durch mit heißen Brenngasen erhitzte Rohre, im Hordenreaktor einer Zwischenerhitzung unterworfen.

[0071] Wird der Hordenreaktor im übrigen adiabat betrieben, ist es für die gewünschten iso-Butanumsätze (≤ 30 mol-%) insbesondere bei Verwendung der in der DE-A 199 37 107 beschriebenen Katalysatoren, insbesondere der beispielhaften Ausführungsformen, ausreichend, das Reaktionsgasgemisch auf eine Temperatur von 450 bis 550°C vorerhitzt in den Dehydrierreaktor zu führen und innerhalb des Hordenreaktors in diesem Temperaturbereich zu halten. D. h., die gesamte iso-Butandehydrierung ist so bei äußerst niederen Temperaturen zu verwirklichen, was sich für die Standzeit der Katalysatorfestbetten als besonders günstig erweist.

[0072] Noch geschickter ist es, die vorstehend geschilderte Zwischenerhitzung auf direktem Weg durchzuführen. Dazu wird dem Reaktionsgasgemisch entweder bereits vor Durchströmung des ersten Katalysatorbettes und/oder zwischen den nachfolgenden Katalysatorbetten in begrenztem Umfang molekularer Sauerstoff oder ein selbigem enthaltendes Gas zugesetzt. Je nach verwendetem Dehydrierkatalysator wird so eine begrenzte Verbrennung der im Reaktionsgasgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls bereits auf der Katalysatoroberfläche abgeschiedener Kohle bzw. kohleähnlicher Verbindungen und/oder von im Verlauf der iso-Butandehydrierung gebildetem und/oder dem Reaktionsgasgemisch zugesetztem Wasserstoff bewirkt (es kann auch anwendungstechnisch zweckmäßig sein, im Hordenreaktor Ka-

DE 102 19 685 A 1

talsatorbetten einzufügen, die mit Katalysator beschickt sind, der spezifisch (selektiv) die Verbrennung von Wasserstoff (und/oder von Kohlenwasserstoff) katalysiert (als solche Katalysatoren kommen z. B. jene der Schriften US-A 4 788 371, US-A 4886928, US-A 5430209, US-A 55 530 171, US-A 5 527 979 und US-A 5 563 314 in Betracht); beispielsweise könnten solche Katalysatorbetten in alternierender Weise zu den Dehydriertkatalysator enthaltenden Betten im Hordenreaktor untergebracht sein). Die dabei freigesetzte Reaktionswärme ermöglicht so auf quasi autotherme Weise eine nahezu isotherme Betriebsweise der heterogen katalysierten iso-Butandehydrierung. Mit zunehmender gewählter Verweilzeit des Reaktionsgases im Katalysatorbett ist so eine iso-Butandehydrierung bei abnehmender und im wesentlichen konstanter Temperatur möglich, was besonders lange Standzeiten ermöglicht.

[0073] In der Regel sollte eine wie vorstehend beschriebene Sauerstoffeinspeisung so vorgenommen werden, daß der Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasgemisches, bezogen auf die darin enthaltene Menge an iso-Butan und iso-Buten, 0,5 bis 10 Vol.-% beträgt. Als Sauerstoffquelle kommen dabei sowohl reiner molekularer Sauerstoff oder mit Inertgas, z. B. CO, CO₂, N₂, Edelgase, verdünnter Sauerstoff, insbesondere aber auch Luft in Betracht. Die resultierenden Verbrennungsgase wirken in der Regel zusätzlich verdünnend und fördern dadurch die heterogen katalysierte iso-Butandehydrierung. Die Dehydriertemperatur im Hordenreaktor beträgt beim erfundungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 400 bis 800°C, der Druck im allgemeinen 0,2 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 4 bar und besonders bevorzugt 1 bis 2 bar. Die Gesamtgasbelastung (GHSV) liegt in der Regel bei 500 bis 2000 h⁻¹, bei Hochlastfahrweisen auch bis zu 16000 h⁻¹, regelmäßig 4000 bis 16000 h⁻¹.

[0074] Die Isothermie der heterogen katalysierten iso-Butandehydrierung läßt sich dadurch weiter verbessern, daß man im Hordenreaktor in den Räumen zwischen den Katalysatorbetten geschlossene, vor ihrer Füllung evakuierte, Einbauten (z. B. rohrförmige), anbringt. Selbstredend können derartige Einbauten auch ins jeweilige Katalysatorbett gestellt werden. Diese Einbauten enthalten geeignete Feststoffe oder Flüssigkeiten, die oberhalb einer bestimmten Temperatur verdampfen oder schmelzen und dabei Wärme verbrauchen und dort, wo diese Temperatur unterschritten wird, wieder kondensieren und dabei Wärme freisetzen.

[0075] Eine Möglichkeit das Reaktionsgasgemisch in der Reaktionszone A des erfundungsgemäßen Verfahrens auf die benötigte Reaktionstemperatur zu erwärmen besteht auch darin, einen Teil des darin enthaltenen iso-Butan und/oder H₂ mittels molekularem Sauerstoff zu verbrennen (z. B. an geeigneten spezifisch wirkenden Verbrennungskatalysatoren, z. B. durch einfaches Überleiten und/oder Durchleiten) und mittels der so freigesetzten Verbrennungswärme die Erwärmung auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bewirken. Die resultierenden Verbrennungsprodukte wie CO₂, H₂O sowie das den für die Verbrennung benötigten molekularen Sauerstoff gegebenenfalls begleitende N₂ bilden vorteilhaft inerte Verdünnungsgase.

[0076] Selbstredend läßt sich die erfundungsgemäße Reaktionszone A auch in einem Strahlpumpen-Kreislaufreaktor realisieren, wie ihn die DE A 102 11 275 beschreibt. Ganz generell sind alle in der DE-A 102 11 275 beschriebenen Dehydriervarianten in der erfundungsgemäßen Reaktionszone A anwendbar.

[0077] Erfundungsgemäß wesentlich ist, daß das in der Reaktionszone A verwendete iso-Butan kein reines iso-Butan sein muß. Vielmehr kann das verwendete iso-Butan bis zu 50 Vol.-% anderer Gase wie z. B. Ethan, Methan, Ethylen, n-Butane, n-Butene, Propin, Acetylen, Propan, Propen, H₂S, SO₂, Pentane etc. enthalten. Zweckmäßig enthält das einzusetzende Roh-iso-Butan wenigstens 60 Vol.-%, vorteilhaft wenigstens 70 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 90 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 Vol.-% an iso-Butan. Insbesondere kann für die erfundungsgemäße Reaktionszone A auch ein Gemisch aus iso-Butan, iso-Buten und von Abtrennungen aus dem Produktgasgemisch A herrührendem Kreisgas verwendet werden.

[0078] Das im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens die Reaktionszone A verlassende Produktgasgemisch A enthält wenigstens die Bestandteile iso-Butan und iso-Buten, sowie in der Regel molekularen Wasserstoff. Darüber hinaus wird es in der Regel aber auch noch Gase aus der Gruppe umfassend N₂, H₂O, Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propen, CO und CO₂ sowie gegebenenfalls O₂ enthalten.

[0079] Es wird sich in der Regel bei einem Druck von 0,3 bis 10 bar befinden und häufig eine Temperatur von 450 bis 500°C aufweisen.

[0080] Ganz generell werden für die erfundungsgemäße Reaktionszone A Reaktoren mit passivierten Innenwandungen eingesetzt. Die Passivierung kann z. B. dadurch erfolgen, daß auf die Innenwandung vorab der Dehydrierung gesintertes Aluminiumoxid aufgebracht oder als Reaktormaterial ein Silicium-haltiger Stahl verwendet wird, der unter Reaktionsbedingungen an der Oberfläche eine passivierend wirkende SiO₂ Schicht ausbildet. Sie kann aber auch in situ durch Zusatz geringer Mengen passivierender Hilfsstoffe (z. B. Sulfide) zum Beschickungsgasmisch der Reaktionszone A bewirkt werden.

[0081] Die Erfundungsgemäß essentielle Abtrennung von von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteilen aus dem Produktgemisch A kann auf unterschiedlicher Art und Weise vorgenommen werden. So können nacheinander u. a. Abtrennverfahren angewendet werden, von denen jedes lediglich einzelne Bestandteile abzutrennen vermag.

[0082] Beispielsweise kann man den Wasserstoff dadurch abtrennen, daß man das Produktgasgemisch A, gegebenenfalls nachdem man es zuvor in einem indirekten Wärmetauscher abgekühlt hat (zweckmäßiger Weise wird die dabei entnommene Wärme zum Erhitzen eines für das erfundungsgemäße Verfahren benötigten Feed-Gases verwendet), über eine, in der Regel zu einem Rohr gestaltete, Membran leitet, die lediglich für den molekularen Wasserstoff durchlässig ist. Der so individuell abgetrennte molekulare Wasserstoff kann bei Bedarf wenigstens teilweise in die Reaktorzone A oder einer sonstigen Bewertung zugeführt werden. Im einfachsten Fall kann er in Brennstoffzellen verbrannt werden.

[0083] Im Reaktionsgasgemisch A enthaltener Wasserdampf kann in einer Kondensationsstufe in einfacher Weise individuell abgetrennt und bei Bedarf wenigstens teilweise in die Reaktionszone A rückgeführt werden.

[0084] Eine Abtrennung von Wasserstoff und Wasserdampf ist z. B. dadurch möglich, daß der im Reaktionsgasgemisch enthaltene Wasserstoff mittels Sauerstoff durch selektive heterogen katalysierte Verbrennung an geeigneten Katalysatoren in Wasserdampf überführt und nachfolgend durch Kondensation abgetrennt wird. Wird im Reaktionsgasgemisch A gegebenenfalls enthaltener Sauerstoff für vorgenannte selektive Verbrennung mitverwendet, kann auf vorgenannte Art und Weise gleichzeitig der im Produktgasgemisch A enthaltene molekulare Sauerstoff mit abgetrennt werden.

DE 102 19 685 A 1

Bezüglich einer solchen selektiven Verbrennung geeignete Katalysatoren offenbaren beispielsweise die US-A 4 788 371, die US-A 4 886 928, die US-A 5 430 209, die US-A 55 530 171, die US-A 55 279 979 und die US-A 5 563 314.

[0085] In entsprechender Weise kann man im Reaktionsgasgemisch A enthaltenes CO mit geeigneten Katalysatoren selektiv zu CO₂ verbrennen und selbiges, gemeinsam mit im Reaktionsgasgemisch A zuvor bereits enthaltenem CO₂ durch Wäsche mit einer basischen Flüssigkeit abtrennen. Als solche basischen Flüssigkeiten kommen z. B. wäßrige Alkalihydroxidlösungen, wäßrige Ammoniaklösungen oder organische Amine in Betracht. Im Gemisch mit iso-Butan und iso-Buten verbliebener Stickstoff kann bei Bedarf durch Kondensation der Kohlenwasserstoffe von selbigen abgetrennt werden. 5

[0086] Eine einfache Möglichkeit, im wesentlichen alle von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteile des Produktgasgemisches A abzutrennen, besteht darin, das, vorzugsweise abgekühlte (vorzugsweise auf Temperaturen von 10 bis 70°C), Produktgasgemisch A, z. B. bei einem Druck von 0,1 bis 50 bar und einer Temperatur von 0 bis 100°C, mit einem (vorzugsweise hochsiedenden) organischen Lösungsmittel (vorzugsweise ein hydrophobes), in welchem iso-Butan und iso-Buten bevorzugt absorbiert werden, in Kontakt zu bringen (z. B. durch einfaches Durchleiten). Durch nachfolgende Desorption (z. B. durch Ausheizen, Entspannungsverdampfung (Flashen) und/oder Destillation (Rektifikation)) oder Stripping mit einem bezüglich der Reaktionszone B sich inert verhaltenden Gas (z. B. Stickstoff und/oder Wasserdampf) und/oder molekularem Sauerstoff bzw. Gemischen aus inerten Gasen und molekularem Sauerstoff (z. B. Luft) werden das iso-Butan und iso-Buten im Gemisch rückgewonnen und zur Beschickung der Reaktionszone B verwendet. 10

[0087] Bei der Verwendung von Luft beziehungsweise Sauerstoff-/Stickstoff-Mischungen, bei denen der Sauerstoffgehalt über 10 Vol.-% liegt, als Stripgas kann es sinnvoll sein, vor oder während des Stripprozesses ein Gas zuzusetzen, das den Explosionsbereich reduziert. Besonders geeignet sind für diesen Zweck Gase mit einer Wärmekapazität von $\geq 29 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (bezogen auf 25°C und 1 atm). Zum Beispiel kann als ein solches Gas auch iso-Butan verwendet werden. 15

[0088] Das dem molekularen Wasserstoff enthaltende Abgas der Absorption kann man z. B. wieder einer Membrantrennung unterwerfen und dann, bei Bedarf, den abgetrennten Wasserstoff in der Reaktionszone A mitverwenden. Das nach der Wasserstoffabtrennung verbleibende Restgas kann bei Bedarf als Verdünnungsgas in den Reaktionen A, B und/oder C mitverwendet werden. Vorzugsweise sollte der Siedepunkt des organischen Absorptionsmittels $\geq 100^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 180^\circ\text{C}$ betragen. Die Absorption kann sowohl in Kolonnen als auch in Rotationsabsorbern vorgenommen werden. Dabei kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom gearbeitet werden. Geeignete Absorptionskolonnen sind z. B. Bodenkolonnen (mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden), Kolonnen mit strukturierten Packungen (z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500 m²/m³, z. B. Mellapak® 250 Y) und Füllkörperkolonnen (z. B. mit Raschig-Füllkörpern gefüllte). Selbstverständlich kommen aber auch Riesel- und Sprühtrüme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht- und Dünnschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht. 25

[0089] Erfindungsgemäß günstig ist es, wenn das zu verwendende organische Absorptionsmittel einerseits die bereits gegebene Empfehlung für den Siedepunkt erfüllt, andererseits gleichzeitig aber ein nicht zu hohes Molekulargewicht aufweist. Mit Vorteil beträgt das Molekulargewicht des Absorptionsmittels $\leq 300 \text{ g/mol}$. 30

[0090] Erfindungsgemäß geeignete Absorptionsmittel sind z. B. relativ unpolare organische Lösungsmittel, die vorzugsweise keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten. Beispielhaft genannt seien aliphatische (z. B. C₈- bis C₁₈-Alkene) oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Ether mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie z. B. das in der DE-A 43 08 087 offengebarte 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoësäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoësäure-n-butylester, Benzoësäuremethylester, Benzoësäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkene, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenyl-methyl, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomerer. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphenyl. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch ein Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, zugesetzt. Erwähnt werden sollen als mögliche Absorptionsmittel auch Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane. 40

[0091] Geeignet sind auch die in der DE-A 33 13 573 beschriebenen Paraffinöle mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind z. B. die von der Firma Haltermann vertriebenen Produkte Halpasole®, wie z. B. Halpasol 250/340 i und Halpasol 250/275 i, sowie Druckfarbenöle unter den Bezeichnungen PKWF und Printosol. 45

[0092] Um bei der Abtrennung des iso-Butens vom Absorbat Absorptionsmittelverluste zu minimieren, kann sowohl die beim Strippen resultierende Gasphase als auch eine beim Destillieren bzw. Rektifizieren aufsteigenden Gasphase mittels Wasser im Gegenstrom gewaschen werden. Als Waschwasser kann im Abgas oder Absorption enthaltener Wasserdampf nach seiner Kondensation verwendet werden. Im übrigen kann bei der absorptiven Abtrennung wie in der WO-0196271 am Beispiel Propan/Propen beschrieben verfahren werden. 50

[0093] Eine alternative Möglichkeit, die von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteilen aus dem Produktgasgemisch A abzutrennen, bietet die fraktionierte Destillation (Rektifikation). In zweckmäßiger Weise wird eine fraktionierte Druckdestillation bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der anzuwendenden Druck kann z. B. 10 bis 100 bar betragen. Als Rektifikationskolonnen können Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen oder Packungskolonnen eingesetzt werden. Als Bodenkolonnen eignen sich solche mit Dual-Flow-Böden, Glockenböden oder Ventilböden. In einfacher Weise können z. B. zwei Rektifikationskolonnen hintereinander geschaltet werden. In der ersten Kolonne können die schwerer als iso-Butan und iso-Buten siedenden Bestandteile über Sumpf abgetrennt werden. In der zweiten Kolonne 55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 102 19 685 A 1

können dann iso-Butan und iso-Buten von den leichter siedenden Bestandteilen über Sumpf abgetrennt werden.

[0094] Nach der erfundungsgemäß erforderlichen Abtrennung von wenigstens 80 mol-% der im Produktgasgemisch A enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteile kann das dabei erhaltene Produktgasgemisch A' zur Beschickung der Reaktionszone B verwendet werden. Bei Bedarf wird dabei das Produktgasgemisch A' vorab durch 5 indirekten Wärmetausch auf die in der Reaktionszone A' erforderliche Reaktionstemperatur gebracht.

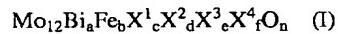
[0095] Das in der Reaktionszone B gebildete, Methacrolein enthaltende, Produktgasgemisch B wird dann ohne vorherige Abtrennung von darin enthaltenen Bestandteilen zur Beschickung einer Reaktionszone C verwendet.

[0096] Die Grundlage für die Gestaltung des zweiten Teils des erfundungsgemäßen Verfahrens in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen B, C bildet die Tatsache, daß die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation 10 von iso-Buten mit molekularem Sauerstoff zu Methacrylsäure in zwei längs der Reaktionskoordinate aufeinanderfolgenden Schritten abläuft, von denen der erste zum Methacrolein und der zweite vom Methacrolein zur Methacrylsäure führt.

[0097] In jeder der beiden Reaktionszonen B, C kann der zu verwendende oxidische Katalysator in optimierender Weise ebenso angepaßt werden wie die Reaktionsbedingungen. So wird für die erste Oxidationszone, die Reaktionszone B (iso-Buten → Methacrolein), in der Regel ein Katalysator auf der Basis von die Elementkombination Mo-Bi-Fe 15 enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt, während für die zweite Oxidationszone, die Reaktionszone C (Methacrolein → Methacrylsäure) normalerweise Katalysatoren auf der Basis von die Elementkombination Mo-P enthaltenden Multimetalloxiden (insbesondere die sogenannten Heteropolysäuren) bevorzugt werden.

[0098] Beispielsweise offenbaren die US-A 4 954 650, die US-A 5 166 119, die DE-A 101 21 592 (Multimetalloidmassen der Formeln I, II und III in selbiger DE-A), die DE-A 100 46 957 (Multimetalloidmassen der Formeln I und II 20 in selbiger DE-A), die DE-A 101 01 695 (Multimetalloidmassen der Formeln I, II, und III in selbiger DE-A), die DE-A 100 63 162 (Multimetalloidmassen der Formel I in selbiger DE-A), die DE-A 100 59 713 (Multimetalloidmassen der Formel I in selbiger DE-A) und die DE-A 100 49 873 (Multimetalloidmassen der Formel I in selbiger DE-A) für die Reaktionszone B geeignete Multimetalloidkatalysatoren.

[0099] Eine Vielzahl der für die Reaktionszone B als Katalysatoren geeigneten Multimetalloidmassen läßt sich unter 25 der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

30 X^1 = Nickel und/oder Kobalt,

X^2 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder ein Erdalkalimetall,

X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a = 0,5 bis 5,

35 b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,

c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,

d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,

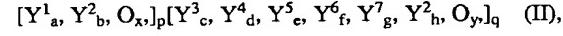
f = 0 bis 10 und

40 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, subsummieren.

[0100] Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (vgl. z. B. DE-A 101 21 592) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt.

45 [0101] Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann. Geeignete Schalenkatalysatorgeometrien offenbart gleichfalls die DE-A 101 21 592.

50 [0102] Erfundungsgemäß als Katalysatoren für die Reaktionszone B günstige Multimetalloidmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

55 Y^1 = nur Wismut oder Wismut und wenigstens eines der Elemente Tellur, Antimon, Zinn und Kupfer,

Y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,

Y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,

Y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,

Y^5 = Eisen oder Eisen und wenigstens eines der Elemente Chrom, Cer und Vanadin,

60 Y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,

Y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

$a' = 0,01$ bis 8,

$b' = 0,1$ bis 30,

65 $c' = 0$ bis 4,

$d' = 0$ bis 20,

$e' > 0$ bis 20,

$f' = 0$ bis 6,

DE 102 19 685 A 1

$g' = 0$ bis 15,

$h' = 8$ bis 16,

x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

p, q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt.

[0103] In günstigen Fällen enthalten die Multimetallocidmassen II dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung Y^1_a , Y^2_b , O_x , deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100 µm, häufig 10 nm bis 500 nm oder 1 µm bis 50 bzw. 25 µm, beträgt. 5

[0104] Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetallocidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetallocidmassen I-Katalysatoren Gesagte. 10

[0105] Die Herstellung von Multimetallocidmassen II-Katalysatoren ist z. B. in der EP-A 575897, der DE-A 198 55 913, der DE-A 100 46 957 und der DE-A 101 21 592 beschrieben. 15

[0106] Die einfachste Realisierungsform der Reaktionszone B bildet ein Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit Katalysator beschickt sind. Die Ausgestaltung kann dabei völlig analog erfolgen, wie es die EP-A 911313, die EP-A 979813, die EP-A 990636 und die DE-A 28 30 765 für die Propylenpartialoxidation zu Acrolein lehren. Im übrigen kann die Reaktionszone B so gestaltet werden, wie es die US-A 4954650 und die US-A 5166119 lehren. 15

[0107] Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 250 bis 450°C. Der Reaktionsdruck beträgt zweckmäßig 0,5 bis 5, vorteilhaft 1 bis 3 bar. Die Belastung ($NV/l \cdot h$) der Oxidationskatalysatoren beträgt häufig 1500 bis 2500 h^{-1} bzw. 20 4000 h^{-1} . 20

[0108] Prinzipiell kann die Reaktionszone B auch so gestaltet werden, wie es z. B. in der DE-A 198 37 517, der DE-A 199 10 506, der DE-A 199 10 508 sowie der DE-A 198 37 519 für analoge Reaktionen beschrieben ist. 25

[0109] Üblicherweise wird die externe Temperierung, gegebenenfalls in Mehrzonenreaktorsystemen, in an sich bekannter Weise an die spezielle Reaktionsgasgemischzusammensetzung sowie Katalysatorbeschickung angepaßt. 25

[0110] Der in der erfundungsgemäß erforderlichen Reaktionszone B insgesamt benötigte molekulare Sauerstoff wird dem Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B normalerweise in seiner Gesamtmenge vorab zugegeben. 25

[0111] Im Normalfall wird im Beschickungsgas für die Reaktionszone B ein molares Verhältnis iso-Buten: molekularer Sauerstoff von 1 : 1 bis 3, häufig 1 : 1,5 bis 2,5 eingestellt. 30

[0112] Ein Überschuß (bezogen auf die Stöchiometrie der Gasphasenpartialoxidation) an molekularem Sauerstoff wirkt sich in der Regel vorteilhaft auf die Kinetik der Gasphasenoxidation in der Reaktionszone B aus. Im Unterschied zu den Verhältnissen in der erfundungsgemäß anzuwendenden Reaktionszone A werden die thermodynamischen Verhältnisse in der Reaktionszone B durch das molare Reaktandenverhältnis im wesentlichen nicht beeinflußt, da die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation des iso-Butens zu Methacrolein kinetischer Kontrolle unterliegt. 35

[0113] Prinzipiell kann daher z. B. in der Reaktionszone B auch das iso-Buten gegenüber dem molekularen Sauerstoff im molaren Überschuß vorgelegt werden. In diesem Fall kommt dem überschüssigen iso-Buten faktisch die Rolle eines Verdünnungsgases zu. 35

[0114] Als Quelle für den in der Reaktionszone B insgesamt benötigten molekularen Sauerstoff, der dem Produktgasgemisch A' normalerweise vor dessen Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B zugemischt wird, kommt insbesondere mit molekularem Stickstoff verdünnter Sauerstoff in Betracht. In zweckmäßiger Weise wird man wenigstens zur Deckung eines Teilbedarfs am molekularen Sauerstoff Luft als Sauerstoffquelle verwenden, da auf diese Weise der in der Reaktionszone B erfundungsgemäß mitzuverwendende Stickstoff auf einfache Art und Weise ins Reaktionssystem eingebracht werden kann. 40

[0115] Eine Teilmenge des in der Reaktionszone B insgesamt benötigten molekularen Sauerstoff kann aber auch bereits im der Reaktionszone B zugeführten Produktgasgemisch A' enthalten sein. Vorzugsweise ist darin jedoch kein Sauerstoff mehr enthalten. Als weitere in der Reaktionszone verwendbare Sauerstoffquelle kommt auch mit Inertgasen wie CO₂, CO, Edelgasen, N₂ und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnter molekularer Sauerstoff in Betracht. Eine solche Sauerstoffquelle kann z. B. ein aus dem erfundungsgemäßen Verfahren abgezweigtes und in die Reaktionszone B rückgeführt Kreisgas sein. 45

[0116] Mit Vorteil wird beim erfundungsgemäßen Verfahren, abgesehen von im Produktgasgemisch A' gegebenenfalls bereits enthaltenem molekularem Sauerstoff, als Quelle für molekularen Sauerstoff in der nachfolgenden Reaktionszone B wenigstens teilweise und bevorzugt ausschließlich Luft verwendet. 50

[0117] Durch Zudosieren von kalter, Raumtemperatur aufweisender Luft zu heißem Produktgasgemisch A' kann im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens bei Bedarf eine Abkühlung des Produktgemisches A' auf seinem Weg in die Reaktionszone B bewirkt werden. 55

[0118] Das die erfundungsgemäß anzuwendende Reaktionszone B verlassende Produktgasgemisch B ist in der Regel im wesentlichen zusammengesetzt aus dem Zielprodukt Methacrolein oder dessen Gemisch mit Methacrylsäure, nicht umgesetztem molekularem Sauerstoff, iso-Butan, nicht umgesetztem iso-Buten (der molare Umsatz an iso-Buten in der Reaktionszone B beträgt erfundungsgemäß bevorzugt ≥ 96 oder ≥ 97 mol-%, besonders bevorzugt ≥ 98 mol-% und ganz besonders bevorzugt ≥ 99 mol-%), molekularem Stickstoff (gegebenenfalls molekularem Wasserstoff), als Nebenprodukt entstandenem und/oder als Verdünnungsgas mitverwendetem Wasserdampf, als Nebenprodukt und/oder als Verdünnungsgas mitverwendeten Kohlenoxiden, sowie geringen Mengen sonstiger niederer Aldehyde, Kohlenwasserstoffen und anderen inerten Verdünnungsgasen. Der Gehalt an iso-Butyraldehyd und iso-Buttersäure ist jedoch erfundungsgemäß minimiert. Erfundungsgemäß wesentlich ist, daß der molare Umsatz an iso-Buten in der Reaktionszone B ≥ 95 mol-% beträgt. 60

[0119] Günstige Katalysatoren für die Reaktionszone C offenbaren z. B. die DE-A 44 05 060, die US-A 5 166 119, die US-A 5 153 162, die US-A 4 954 650, die US-A 4 558 028 und die DE-A 198 15 279. Sie lehren auch die Herstellung solcher Katalysatoren. Neben Molybdän und Phosphor enthalten sie üblicherweise metallische und übergangsmetalli- 65

DE 102 19 685 A 1

sche Elemente, insbesondere Kupfer, Vanadin, Arsen, Antimon, Cäsium sowie Kalium (vergleiche DE-A 43 29 907, DE-A 26 10 249, JP-A 7/185354).

[0120] Die DE-A 199 22 113 schlägt Multimetallocidmassen der allgemeinen Formel III vor

5 [A]_p [B]_q (III),

vor, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

A: $\text{Mo}_{12}\text{X}_a^1\text{X}_b^2\text{X}_c^3\text{X}_d^4\text{X}_e^5\text{O}_x$

B: $\text{Mo}_g\text{X}_g^6\text{X}_h^7\text{O}_y$

10 X¹ = H, von dem bis zu 97 Mol-% ersetzt sein können durch Ammonium, K, Rb und/oder Cs,

X² = V, Nb, Ta, W und/oder Re,

X³ = B, Si, P, Ge, As und/oder Sb,

X⁴ = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba,

X⁵ = S,

15 X⁶ = Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Mn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba,

X⁷ = Nb, Ta und/oder Sb,

a = bis 3,

b = 0,1 bis 2,

c = 0 bis 5,

20 d = 0 bis 1,

e = 0 bis 1,

f = 0 bis 2,

g = 0,5 bis 1,5,

h = 2 bis 4,

25 x, y = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt sind, p = 1 und q = 0 oder

p, q von Null verschiedene, ganze Zahlen, deren Verhältnis p/q von 160 : 1 bis 1 : 1 beträgt, wobei die Standardabweichung der stöchiometrischen Koeffizienten a der Variablen Xⁱ einzelner Kristallite innerhalb der Komponente A der Multimetallocidmasse kleiner als 0,40, bevorzugt kleiner als 0,20, insbesondere kleiner als 0,11, ist.

30 [0121] Vorzugsweise enthalten sie den Anteil [A]_p in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche A der chemischen Zusammensetzung A und den Anteil [B]_q in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche B der chemischen Zusammensetzung B, wobei die Bereiche A, B relativ zueinander wie in einem feinteiligen Gemisch aus A und B verteilt sind.

[0122] Die DE-A 44 05 060 empfiehlt ähnliche Multimetallocidmassen als geeignet für eine Reaktionszone C. Wie die Multimetallocidkatalysatoren für die Reaktionszone B werden auch die Multimetallocidkatalysatoren für die Reaktionszone C üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt.

40 [0123] Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann. Geeignete Schalenkatalysatorgeometrien sind z. B. die in der DE-A 101 21 592 offenbarten.

[0124] Die einfachste Realisierungsform der Reaktionszone C bildet wie im Fall der Reaktionszone B ein Rohrbündelreaktor, weshalb alle bezüglich des Rohrbündelreaktors der Reaktionszone B gemachten Aussagen in analoger Form auch für einen Rohrbündelreaktor der Reaktionszone C Gültigkeit besitzen.

[0125] Was die Stromführung von Reaktionsgas und Temperiermedium (z. B. Salzbad) anbetrifft, können sowohl die für die Reaktionszone B als auch die für die Reaktionszone C empfohlenen Rohrbündelreaktoren sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom betrieben werden. Selbstredend können auch Querstromführungen überlagert werden. Besonders günstig ist eine mäanderförmige Führung des Temperaturmediums um die Kontaktrohre herum, die über den Reaktor betrachtet wiederum im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch erfolgen kann.

50 [0126] Eine besonders einfache Realisierungsform der Reaktionszonen B, C bildet daher ein Rohrbündelreaktor innerhalb dessen sich die Katalysatorbeschickung längs der einzelnen Kontaktrohre entsprechend ändert. Gegebenenfalls wird dabei die Beschickung der Kontaktrohre mit Katalysator durch eine Inertschüttung unterbrochen (die EP-A 911313, die EP-A 979813, die EP-A 990636 und die DE-A 28 30 765 lehren eine solche Verfahrensweise in äquivalenter Weise am Beispiel der Propylenpartikloxidation zu Acrylsäure). Im Fall dieser Realisierungsform muß das Beschickungsgasmisch für die Reaktionszone B bereits den in der Reaktionszone C benötigten molekularen Sauerstoff enthalten.

55 [0127] Vorzugsweise werden die beiden Reaktionszonen B, C jedoch in Form zweier hintereinander geschalteter Rohrbündelsysteme realisiert. Diese können sich gegebenenfalls in einem Reaktor befinden, wobei der Übergang von einem Rohrbündel zum anderen Rohrbündel von einer nicht in den Kontaktrohren untergebrachten (zweckmäßigerweise beherrschbaren) Schüttung aus Inertmaterial gebildet werden. Während die Kontaktrohre in der Regel von einem Wärmeträger umspült werden, erreicht dieser eine wie vorstehend beschrieben angebrachte Inertschüttung nicht. Mit Vorteil aber werden die beiden Kontaktrohbündel in räumlich voneinander getrennten Reaktoren untergebracht. Dabei kann sich zwischen den beiden Rohrbündelreaktoren ein Zwischenküller befinden, um eine gegebenenfalls erfolgende Methacrolein-nachverbrennung im Produktgasgemisch, das die Reaktionszone B verlässt, zu mindern. Anstelle von Rohrbündelreaktoren können auch Plattenwärmetauscherreaktoren mit Salz- und/oder Siedekühlung, wie sie z. B. die DE-A 199 29 487 und die DE-A 199 52 964 beschreiben, eingesetzt werden.

65 [0128] Die Reaktionstemperatur in der Reaktionszone C liegt in der Regel bei 230 bis 350°C, häufig bei 250 bis 320°C.

DE 102 19 685 A 1

Der Reaktionsdruck beträgt in der Reaktionszone C zweckmäßig 0,5 bis 5, häufig 1 bis 3 bzw. 2 bar. Die Belastung (Nl/l · h) der Oxidationskatalysatoren der Reaktionszone C mit Bechickungsgasmisch beträgt häufig 1000 bis 2500 h⁻¹ bzw. bis 4000 h⁻¹.

[0129] Wie bereits erwähnt, kann der in der Reaktionszone C als Oxidationsmittel insgesamt benötigte molekulare Sauerstoff bereits dem Bechickungsgasmisch der Reaktionszone B in seiner Gesamtmenge vorab zugegeben werden. Selbstverständlich kann aber auch nach der Reaktionszone B mit Sauerstoff ergänzt werden. Von letzterer Möglichkeit wird man insbesondere dann Gebrauch machen, wenn die beiden Reaktionszonen B, C in Form zweier hintereinander geschalteter Rohrbündelsysteme realisiert werden.

[0130] Da der in der Reaktionszone B mitverwendete molekulare Stickstoff auch Bestandteil des Bechickungsgasmisches der Reaktionszone C ist, kann eine solche Sauerstoffergänzung mittels reinem molekularem Sauerstoff vorgenommen werden. Als weitere für solche Ergänzungszwecke verwendbare Sauerstoffquelle kommt auch mit Inertgasen wie CO₂, CO, Edelgasen, N₂ und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnter molekularer Sauerstoff in Betracht. Eine solche Sauerstoffquelle kann z. B. ein aus dem erfundungsgemäßen Verfahren abgezweigtes, in die Reaktionszone C rückgeführt Kreisgas sein. Erfundungsgemäß bevorzugt wird man für eine solche Sauerstoffergänzung Luft verwenden.

[0131] Auch in der Reaktionszone C wirkt sich ein Überschuss (bezogen auf die Reaktionsstöchiometrie) an molekularem Sauerstoff in der Regel vorteilhaft auf die Kinetik der Gasphasenoxidation aus. Vorzugsweise wird in der Reaktionszone C ein molares Verhältnis Methacrolein : molekularer Sauerstoff von 1 : 1 bis 3, häufig 1 : 1,5 bis 2,5 eingestellt.

[0132] Häufig wird das erfundungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß im Produktgasgemisch C wenigstens 50 mol-%, vorzugsweise wenigstens 60 mol-% des in den verschiedenen Reaktionszonen insgesamt zugeführten molekularen Sauerstoff umgesetzt worden sind.

[0133] Häufig wird beim erfundungsgemäßen Verfahren in der Reaktionszone C bei einem molaren Methacrolein : molekularem Sauerstoff : Wasserdampf : iso-Butan : molekularem Stickstoff : sonstige Verdünnungsgase Verhältnis von 2–5 : 5–15 : 0–20 : 5–25 : 20–80 : 0–6 gearbeitet.

[0134] Prinzipiell lassen sich die Reaktionszonen B und C formal aber auch zu einer einzigen Reaktionszone zusammenfassen. In diesem Fall erfolgen die beiden Reaktionsschritte (iso-Buten → Methacrolein; Methacrolein → Methacrylsäure) in einem Oxidationsreaktor der mit einem Katalysator beschickt ist, der die Umsetzung beider aufeinander folgender Reaktionsschritte zu katalysieren vermag.

[0135] Durch Zudosieren von kalter (Umgebungstemperatur aufweisender) Luft zu heißem Produktgasgemisch B kann im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens auch auf direktem Weg eine Abkühlung des Produktgasgemisches B bewirkt werden, bevor es zur Bechickung der Reaktionszone C verwendet wird.

[0136] Das die Reaktionszone C verlassende Produktgasgemisch C ist in der Regel im wesentlichen zusammengesetzt aus Methacrylsäure, Methacrolein, nicht umgesetztem molekularem Sauerstoff, iso-Butan, molekularem Stickstoff, als Nebenprodukt entstandenem und/oder als Verdünnungsgas mitverwendetem Wasserdampf, (gegebenenfalls molekularem Wasserstoff), als Nebenprodukt und/oder als Verdünnungsgas mitverwendeten Kohlenoxiden, sowie geringen Mengen sonstiger niederer Aldehyde, Kohlenwasserstoffen und anderen inerten Verdünnungsgasen. Sein Gehalt an iso-Butyraldehyd und iso-Buttersäure ist erfundungsgemäß minimiert.

[0137] Die Methacrylsäure kann aus dem Produktgasgemisch C in an sich bekannter Weise abgetrennt werden.

[0138] Beispielsweise kann das Produktgasgemisch C (das z. B. eine Austrittstemperatur von 220°C aufweisen kann) zunächst mittels einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Methacrylsäure, die z. B. durch Zusatz geringer Mengen des Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) Polymerisationsinhibitoren sein und eine Temperatur von 8000 aufweisen kann, durch direkten Kontakt abgekühlt werden. Dazu wird die wässrige Methacrylsäurelösung in einer an Einbauten im wesentlichen freien Vorrichtung in das Produktgasgemisch C versprührt und mit diesem in Gleichstrom geführt. Sich dabei bildende Nebel können in zwei Venturi Abscheidern von der Gasphase getrennt werden. Anschließend wird das abgekühlte Produktgasgemisch in den Sumpf einer Absorptionskolonne, z. B. einer Füllkörperkolonne, geführt. Am Kopf der Kolonne wird als Absorptionsflüssigkeit Wasser, das Polymerisationsinhibitoren gelöst enthält, im Gegenstrom zum aufsteigenden Gas aufgegeben. Die Kopftemperatur kann z. B. 63°C und die Sumpftemperatur kann z. B. 70°C betragen.

[0139] Zusammen mit mittel- und hochsiedenden Nebenprodukten wie Essig-, Propion-, Acryl-, Malein-, Fumar-, Citracon- und Ameisensäure sowie Formaldehyd und gegebenenfalls gebildetem iso-Butyraldehyd sowie iso-Buttersäure wird die Methacrylsäure im Absorber aus der Gasphase in die wässrige Phase abgetrennt.

[0140] Aus der aus dem Sumpf des Absorbers abgezogenen, 10 bis 20 gew.-%igen, wässrigen Methacrylsäurelösung kann die Methacrylsäure extraktiv mittels geeigneter Extraktionsmittel, z. B. Ethylhexansäure, abgetrennt und nachfolgend rektifizativ isoliert werden.

[0141] Das den Absorber am Kopf verlassende Restgas enthält in der Regel iso-Butan, iso-Buten, Methacrolein, O₂, (gegebenenfalls H₂), N₂, CO, CO₂, H₂O, Edelgase sowie sonstige niedere Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

[0142] Durch Nachwaschen mit Wasser kann das Methacrolein daraus abgetrennt und aus dem Waschwasser durch Strichen mittels Luft wieder befreit und mit der Luft in die Reaktionszone C rückgeführt werden.

[0143] Erfundungsgemäß bevorzugt wird man das nach der Methacrylsäureabtrennung verbleibende Restgas, das normalerweise nicht umgesetztes iso-Butan und iso-Buten enthält, als solches in die Reaktionszone A rückführen. Aber es kann im erfundungsgemäßen Verfahren aus dem nach der Methacrylsäureabtrennung verbleibenden Restgas auch durch Absorption mit nachfolgender Desorption und/oder Stripping sowie Absorptionsmittelwiederverwendung in einem hochsiedenden hydrophoben organischen Lösungsmittel das in der Regel enthaltene iso-Butan und iso-Buten von anderen enthaltenen Gasen wie O₂ (gegebenenfalls H₂), N₂, CO, CO₂, Edelgasen etc. im wesentlichen erst abgetrennt und dann in die Reaktionszone A rückgeführt werden. Bei Bedarf kann vom Gemisch der verbliebenen anderen Gase als Verdünnungsgas in die Reaktionszonen B und/oder C rückgeführt werden. Sie können aber auch ausgeschleust, z. B. verbrannt werden.

[0144] Allgemein eignen sich für den vorgenannten Zweck als Absorptionsmittel relativ unpolare organische Lösungsmittel, wie z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, die vorzugsweise keine nach außen wirkende polare Gruppen enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 102 19 685 A 1

ten, aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe. Allgemein ist es erwünscht, dass das Absorptionsmittel einen möglichst hohen Siedepunkt bei gleichzeitig möglichst hoher Löslichkeit für iso-Butan und/oder iso-Buten und möglichst geringer Löslichkeit für die anderen Restgaskomponenten hat.

- [0145] Beispielsweise als geeignete Absorptionsmittel genannt seien aliphatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel C₈-C₂₀-Alkane oder -Alkene, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation oder Ether mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie z. B. das in der DE-A 43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat zugesezt sein kann. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgerole, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylkohlenwasserstoffe, zum Beispiel 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere. Ein geeigneter Absorptionsmittel ist auch ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphenyl. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch ein Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, zugesezt. Besonders geeignete Absorptionsmittel sind auch Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane, wobei sich insbesondere Tetradecane als besonders geeignet erwiesen haben. Günstig ist es, wenn das verwendete Absorptionsmittel einerseits den oben genannten Siedepunkt erfüllt, andererseits gleichzeitig aber ein nicht zu hohes Molekulargewicht aufweist. Mit Vorteil beträgt das Molekulargewicht des Absorptionsmittels ≤ 300 g/mol. Geeignet sind auch die in der DE-A 33 13 573 beschriebenen Paraffinöle mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind z. B. die von der Firma Haltermann vertriebenen Produkte Halpasole®, wie z. B. Halpasol 250/340i und Halpasol 250/275i, sowie Druckfarbenöle unter den Bezeichnungen PKWF und Printosol.
- [0146] Die Durchführung der Absorption unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Es können alle dem Fachmann gängigen Verfahren und Bedingungen angewendet werden. Vorzugsweise wird das Gasgemisch bei einem Druck von 1 bis 50 bar, bevorzugt 2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 5 bis 10 bar, und einer Temperatur von 0 bis 100°C, insbesondere von 30 bis 50°C, mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht. Sie kann in Absorptionskolonnen, z. B. Bodenkolonnen mit Glocken- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen oder Füllkörperkolonnen, in Riesel- und Sprühltürmen, Graphitblockerabsorbern, Oberflächenabsorbern wie Dickschicht und Dünnschichtabsorbern sowie Tellerwäsichern, Kreuzschleierwäsichern und Rotationswäsichern durchgeführt werden. Auch kann es günstig sein, die Absorption in einer Blasensäule mit oder ohne Einbauten stattfinden zu lassen.
- [0147] Die Abtrennung des iso-Butans und/oder iso-Butens vom Absorbat kann durch Stripping, Entspannungsverdampfung (Flashen) und/oder Destillation (Rektifikation) erfolgen.
- [0148] Zum Strippen geeignete Gase sind insbesondere solche, die gemeinsam mit dem iso-Butan und iso-Buten in die Reaktionszone A rückgeführt werden können.
- [0149] Als solche Gase kommen Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Sauerstoff-/Stickstoff-Mischungen, iso-Butan und Wasserdampf in Betracht. Bei der Verwendung von Luft beziehungsweise Sauerstoff-/Stickstoff-Mischungen, bei denen der Sauerstoffgehalt über 10 Vol.-% liegt, kann es sinnvoll sein, vor oder während des Stippprozesses ein Gas zuzusetzen, das den Explosionsbereich reduziert. Besonders geeignet sind für diesen Zweck Gase mit einer Wärmekapazität von ≥ 29 J/mol-K (bezogen auf 25°C und 1 atm). Zum Beispiel kann als ein solches Gas auch iso-Butan verwendet werden.
- [0150] Die Abtrennung des iso-Butans und/oder iso-Butens vom Absorbat kann auch über eine Destillation erfolgen. Um Absorptionsmittelverluste zu minimieren, kann sowohl die beim Strippen resultierende Gasphase als auch eine beim Destillieren aufsteigende Gasphase mittels Wasser im Gegenstrom gewaschen werden. Als Waschwasser kann im Restgas enthalterner, kondensierter Wasserdampf verwendet werden.
- [0151] Im übrigen kann wie in der WO-0196271 am Beispiel Propan/Propen beschrieben verfahren werden.
- [0152] Weitere Möglichkeiten der Abtrennung von iso-Butan und/oder iso-Buten aus Restgas sind Adsorption, Rektifikation und partielle Kondensation. Vorzugsweise wird eine fraktionierte Druckdestillation bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der anzuwendende Druck kann z. B. 10 bis 100 bar betragen. Als Rektifikationskolonnen können Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen oder Packungskolonnen eingesetzt werden. Als Bodenkolonnen eignen sich solche mit Dual-Flow-Böden, Glockenböden oder Ventilböden. Das Rücklaufverhältnis kann z. B. 1 bis 10 betragen. Andere Trennmöglichkeiten bilden z. B. Druckextraktion, Druckwechseladsorption, Druckwäsche, partielle Kondensation und Druckextraktion. Im Rahmen einer fraktionierten Destillation kann die Trennlinie z. B. so gelegt werden, daß am Kopf der Rektifikationskolonne im wesentlichen alle diejenigen Bestandteile abgetrennt werden, deren Siedepunkt tiefer als der Siedepunkt von iso-Buten liegt. Diese Bestandteile werden in erster Linie die Kohlenoxide CO und CO₂ sowie nicht umgesetzter Sauerstoff und N₂ sein. Wasserdampf kann gemeinsam mit iso-Butan und iso-Buten in die Reaktionszone A rückgeführt werden.
- [0153] Eine ausführlichere Beschreibung der oben skizzierten Abtrennung von Methacrylsäure und Methacrolein aus einem Produktgasgemisch wie dem Produktgasgemisch C findet sich in der EP-B 297445.
- [0154] Selbstverständlich können für diesen Zweck aber auch die Trennverfahren der US-A 4925981 und der US-A 4554054 angewendet werden.
- [0155] Allen diesen Verfahren ist gemein, daß nach der Methacrylsäureabtrennung ein nicht umgesetztes iso-Butan und in der Regel iso-Buten enthaltendes Restgas verbleibt. Erfindungsgemäß bevorzugt wird dieses, wie bereits erwähnt, als solches in die Reaktionszone A rückgeführt.
- [0156] Natürlich kann erfundungsgemäß auch so verfahren werden, dass man nur einen Teil des Restgases unverändert in die Reaktionszone A rückführt und nur aus dem verbliebenen Teil iso-Butan und iso-Buten im Gemisch abtrennt und ebenfalls in die Reaktionszone A rückführt.
- [0157] Falls in die Reaktionszone A rückzuführendes, iso-Butan und iso-Buten enthaltendes Gas noch Kohlenmonoxid

DE 102 19 685 A 1

enthält, kann dieses, bevor (oder nachdem) der Eintritt in die Reaktionszone A erfolgt, katalytisch selektiv zu CO₂ verbrannt werden. Die dabei freigesetzte Reaktionswärme kann zum Aufheizen auf die Dehydriertemperatur Anwendung finden.

[0158] Eine katalytische Nachverbrennung von im Restgas enthaltenem CO zu CO₂ kann auch dann empfehlenswert sein, wenn eine Abtrennung der Kohlenoxide aus dem Restgas vor dessen Rückführung in die Reaktionszone A (oder andere) angestrebt wird, lässt sich doch CO₂ vergleichsweise einfach abtrennen (z. B. durch Wäsche mit einer basischen Flüssigkeit). 5

[0159] Bei Verwendung von Dehydrierkatalysatoren, die gegenüber Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Verbindungen empfindlich sind, wird man diese Oxygenate vor einer Rückführung von Restgas in die Reaktionszone A aus dem Restgas abtrennen. Bei den in dieser Schrift für die katalytische Dehydrierung besonders empfohlenen Katalysatoren ist dies nicht erforderlich. 10

[0160] Selbstredend kann abgetrenntes iso-Butan und/oder iso-Buten oder diese Gase enthaltendes Restgas auch anderen Verwertungszwecken als einer Rückführung in die Reaktionszone A zugeführt werden (z. B. der Herstellung von iso-Butanol oder der Verbrennung zum Zweck der Energieerzeugung). 15

[0161] Der erfindungsgemäße Vorteil einer vermindernden iso-Butyraldehyd- und iso-Buttersäurenebenproduktbildung tritt im wesentlichen unabhängig von den in den Reaktionszonen B und C verwendeten Multimetallocidkatalysatoren ein. Vorzugsweise werden die in dieser Schrift explizit genannten Multimetallocidkatalysatoren verwendet. Er tritt im wesentlichen auch unabhängig davon ein, ob die volumenspezifische Katalysatoraktivität in den Reaktionszonen B, C konstant gehalten oder längs der Reaktionskoordinate zunehmend oder abnehmend gewählt wird. 20

[0162] In der Regel wird in der Reaktionszone C beim erfindungsgemäßen Verfahren bei einem molaren Methacrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas Verhältnis von (2–5) : (5–15) : (0–20) : (5–25) : (20–80) : (0–6), besonders bevorzugt von (3–4) : (6–10) : (10–20) : (40–70) : (0–4) gearbeitet. Ebenso wie die Reaktionszone B kann auch die Reaktionszone C nicht nur in Festbettreaktoren sondern auch in Wirbelschichtreaktoren realisiert werden. 25

[0163] Der (wie immer in dieser Schrift) auf einfachen Reaktordurchgang bezogene Methacroleinumsatz beträgt in der Reaktionszone C üblicherweise 60 bis 90 mol-%. 30

[0164] Ganz generell gilt, daß wenn in die Reaktionszone A rückgeführte Gase O₂ enthalten, so kann dieser Sauerstoff in der Reaktionszone dazu verwendet werden, in der Reaktionszone A befindliche brennbare Substanzen wie Kohlenwasserstoff, Koks, CO oder vorzugsweise H₂ selektiv zu verbrennen, um so die in der Reaktionszone A benötigte Dehydrierwärme zu bilden. Zweckmäßigerweise wird man die Methacroleinoxidation mit einem entsprechenden Sauerstoffüberschuß durchführen, so daß vorerwähntes in die Reaktionszone A rückgeführtes Restgas für diesen Zweck über eine ausreichende Sauerstoffmenge verfügt. 35

[0165] Häufig wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß im Produktgasgemisch C wenigstens 50 mol-%, vorzugsweise wenigstens 60 mol-% des in den verschiedenen Reaktionszonen insgesamt zugeführten molekularen Sauerstoff umgesetzt worden sind.

Beispiele

1. Präparation eines Dehydrierreaktors

[0166] 1000 g eines gesplittenen ZrO₂ · SiO₂ Mischoxids werden mit einer Lösung von 11,993 g SnCl₂ · 2H₂O und 7,886 g H₂PtCl₆ · 6H₂O in 600 ml Ethanol übergossen. 40

[0167] Das Mischoxid besitzt ein ZrO₂/SiO₂-Gewichtsverhältnis von 95 : 5. Hersteller des Mischoxids ist die Firma Norton (USA).

[0168] Das Mischoxid weist folgende Spezifikation auf:
Type AXZ 311070306, Lot-No. 2000160042, Siebfaktion 1,6 bis 2 mm, BET-Oberfläche: 86 m²/g, Porenvolumen: 0,28 ml/g (Quecksilber-Porosimetrie-Messung). 45

[0169] Das überstehende Ethanol wird am Rotavapor unter Rotieren im Wasserstrahlpumpenvakuum (20 mbar) bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C abgezogen. Anschließend wird jeweils unter stehender Luft zunächst 15 h bei 100°C getrocknet und anschließend bei 560°C während 3 h calciniert. Danach wird der getrocknete Feststoff mit einer Lösung von 7,71 g CsNO₃, 13,559 g KNO₃ und 98,33 g La(NO₃)₃ · 6H₂O in 2500 ml H₂O übergossen. Das überstehende Wasser wird am Rotavapor unter Rotieren im Wasserstrahlpumpenvakuum (20 mbar) bei einer Wassertemperatur von 85°C abgezogen. Anschließend wird jeweils unter stehender Luft zunächst 15 h bei 100°C getrocknet und anschließend bei 560°C während 3 h calciniert. 50

[0170] Der dabei resultierende Katalysatorvorläufer weist eine Zusammensetzung von Pt_{0,3}Sn_{0,6}Cs_{0,5}K_{0,5}La_{3,0} (stöchiometrische Koeffizienten repräsentieren Gewichtsverhältnisse) auf (ZrO₂)₉₅ · (SiO₂)₅ (stöchiometrische Koeffizienten repräsentieren Gewichtsverhältnisse) auf. 55

[0171] Mit 20 ml des erhaltenen Katalysatorvorläufers wird ein vertikal stehender Rohrreaktor beschickt (Reaktorlänge: 800 nm; Wanddicke: 2 mm, Innendurchmesser: 20 mm; Reaktormaterial: innen-alonierte (d. h. mit Aluminiumoxid beschichtetes) Stahlrohr; Beheizung: elektrisch (Ofen der Fa. HTM Reetz, LOBA 1100-28-650-2) auf einer längsmittigen Länge von 650 mm; Länge der Katalysatorschüttung: 75 mm; Position der Katalysatorschüttung: auf der Längsmitte des Rohrreaktors; Befüllung des Reaktorrestvolumens nach oben und unten mit Steatikkugeln (Inertmaterial) eines Durchmessers von 4–5 mm, nach unten auf einem Kontaktstuhl aufsitzend). 60

[0172] Anschließend wird das Reaktionsrohr bei einer Außenwandtemperaturregelung längs der Heizzone von 500°C (bezogen auf ein mit einem identischen Inertgasstrom durchströmtes Rohr) mit 9,3 Nl/h Wasserstoff während 30 min beschickt. Anschließend wird der Wasserstoffstrom bei gleichbleibender Wandtemperatur zunächst während 30 min durch einen 23,6 Nl/h betragenden Strom aus 80 Vol.-% Stickstoff und 20 Vol.-Luft und danach während 30 min durch einen identischen Strom aus reiner Luft ersetzt. Unter Beibehaltung der Wandtemperatur wird dann mit einem identischen Strom von N₂ während 15 min gespült und abschließend nochmals während 30 min mit 9,3 Nl/h Wasserstoff reduziert. Damit 65

DE 102 19 685 A 1

ist die Aktivierung des Katalysatorvorläufers abgeschlossen. Es liegt ein mit Dehydrierkatalysator A beschickter Dehydrierreaktor (Reaktionszone A-Reaktor) vor.

2. Präparierung eines Reaktionszone B-Reaktors

5

a) Herstellung einer Ausgangsmasse B1

[0173] Zur Herstellung der Ausgangsmasse B1 werden portionsweise 2000 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 60°C in 5,4 l Wasser gelöst und unter Rühren mit 9,2 g einer 47,5 gew.-%igen wässrigen KOH-Lösung von 20°C und danach mit 10 387,8 g einer 47,5 gew.-%igen wässrigen, 20°C aufweisenden CsNO_3 -Lösung unter Beibehalt der 60°C versetzt (= Ausgangslösung 1). Eine Ausgangslösung 2 wird dadurch hergestellt, dass man in 2449,5 g einer 60°C aufweisenden wässrigen Cobaltnitratlösung (12,5 Gew.-% Co) unter Aufrechterhaltung der 60°C 1123,6 g einer wässrigen Eisennitratlösung (13,8 Gew.-% Fe) einruht.

[0174] Innerhalb eines Zeitraumes von 30 min wird die 60°C aufweisende Ausgangslösung 2 in die 60°C aufweisende Ausgangslösung 1 eingerührt. 15 min nach beendetem Einröhren werden in die erhaltene wässrige Suspension 157,0 g Kieselos (Dichte: 1,39 g/ml; ph = 8,8; Alkalimetallgehalt: ≤ 0,5 Gew.-%, 50,0 Gew.-% SiO_2 ; Hersteller: Dupont; Typ: Ludox^{®M}) eingerührt (bei 60°C). Danach röhrt man das wässrige Gemisch weitere 15 Minuten. Anschließend wird die wässrige Suspension sprühgetrocknet (Austrittstemperatur: 110°C, Sprühtrockner der Fa. Niro DK; Typ: Niro A/S Atomizer Transportable Minor Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK), wobei ein Sprühpulver der Körnung 20 µm bis 25 µm 20 anfällt, das einen Glühverlust (3 h bei 600°C an Luft) von etwa 30 Gew.-% aufweist. Dieses Sprühpulver bildet die Ausgangsmasse B1.

b) Herstellung einer Ausgangsmasse B2

[0175] Zu 6344,6 g einer wässrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (freie Salpetersäure: 4 Gew.-%, Dichte: 1,24 mg/l; 11,2 Gew.-% Wismut) werden bei 20°C unter Röhren portionsweise 1715,6 g Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) gegeben. Dabei wird eine wässrige Suspension erhalten, die man noch 2 h bei 20°C röhrt. Dann trocknet man sie durch Sprühtrocknung (Austrittstemperatur: 110°C, Hersteller: Niro DK; Typ: Niro A/S Atomizer Transportable Minor Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK). Auf diese Weise wird ein Sprühpulver der Körnung 20 µm bis 25 µm erhalten, das einen Glühverlust (3 h bei 600°C an Luft) von etwa 12 Gew.-% aufweist. 400 g dieses Pulvers werden nach Zusatz von 37 g Wasser mittels eines Kneters der Fa. Werner & Pfleiderer vom Typ LUK 075 (Kneter verfügt über zwei gegenläufig betriebene Sigmaschaufeln) 30 min geknetet. Im Anschluß an die Knetung wird das Knetgut grob zerteilt und während 2 h in einem Trockenschrank (Fa. Binder, DE, Typ: FD 53) bei 120°C getrocknet. Die Gesamtmenge des Trockengutes wird in einem Muffelofen der Fa. Nabertherm, Innenvolumen ca. 120 l, während 2 h bei 800°C unter einem Luftstrom von 1000 Nl/h calciniert. Der Luftstrom weist ca. 20°C auf, wenn er in den Muffelofen geführt wird. Auf die Calcinationstemperatur wird innerhalb von 8 h von 25°C ausgehend linear aufgeheizt.

[0176] Die calcinierte Ware wird anschließend auf eine zahlenmittlere Teilchengröße (enge Verteilung, Längstausdehnung) von ca. 5 µm gemahlen und mit 1 Gew.-% (bezogen auf die SiO_2 -freie Masse) an feinteiligem SiO_2 (Rüttelgewicht: 150 g/l; zahlenmittlere Teilchengröße: 10 µm (Längstausdehnung, enge Verteilung); BET-Oberfläche: 100 m²/g) vermischt.

[0177] Diese Mischung bildet die Ausgangsmasse B2

c) Katalysatorherstellung

[0178] 1096 g der Ausgangsmasse B1 und 200 g der Ausgangsmasse B2 werden unter Zusatz von (bezogen auf die Gesamtmasse von eingesetztem B1 und eingesetztem B2) 1,5 Gew.-% feinteiligem Graphit (laut Siebanalyse min. 50 Gew.-% < 24 µm; 24 µm < max. 10 Gew.-% < 48 µm; 5 Gew.-% > 48 µm; BET-Oberfläche: 10 m²/g) als Tablettierhilfe homogen gemischt. Dabei wird eine Mischung erhalten, die folgende molare Elementstöchiometrie aufweist (nach Calcination):

[$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3]_{0,5}[\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5,5}\text{Fe}_{2,94}\text{Si}_{1,59}\text{Cs}_1\text{K}_{0,08}\text{O}_x]_1 \cdot \text{C}_y$

[0179] Aus der Mischung werden kreisförmige Volltabletten eines Durchmessers von 16 mm und einer Höhe von 3 mm gepreßt. Der Preßdruck beträgt 9 bar. Die Tabletten werden zerkleinert und über einem Sieb (0,8 mm Maschenweite) ausgesiebt. Der Siebdurchgang wird nach Zusatz von 2 Gew.-% Graphit (bezogen auf das Gewicht des Siebdurchgangs) in einer Tablettenpressmaschine (Typ: Kilian S100, Preßkraft: 15–20 N) zu zylindrischen Ringen der Geometrie 5 mm (Außendurchmesser) × 3 mm (Höhe) × 2 mm (Lochdurchmesser) tabletiiert.

[0180] 150 g dieser Ringe werden in einem Umluftofen (Fa. Nabertherm, Innenvolumen: ca. 80 l) wie folgt calciniert:

- 60 a) von Raumtemperatur wird innerhalb von 2 h linear auf 180°C aufgeheizt und dann während 1 h bei 180°C gehalten;
- b) anschließend wird innerhalb von 1 h linear von 180°C auf 210°C aufgeheizt und dann während 1 h bei 210°C gehalten;
- c) dann wird innerhalb von 1 h linear von 210°C auf 250°C aufgeheizt und dann während 1 h bei 250°C gehalten;
- d) danach wird innerhalb von 1,5 h linear von 250°C auf 450°C aufgeheizt und dann während 10 h bei 450°C gehalten;
- e) abschließend wird durch sich selbst Überlaßen auf Raumtemperatur (ca. 25°C) abgekühlt.

DE 102 19 685 A 1

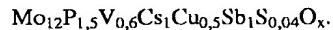
- [0181] Während der gesamten Calcination werden 150 Nl/h Luft durch den Ofen geführt.
 [0182] Das Endprodukt bildet den in der Reaktionszone B zu verwendenden Multimetallocidkatalysator B.

d) Beschickung des Reaktionszone B-Reaktors

- [0183] Ein vertikal stehendes Reaktorrohr (Rohrlänge: 1500 mm; Wanddicke: 2,5 mm; Innendurchmesser: 15 mm; Reaktormaterial: V2A-Stahl; auf einer längsmittigen Länge von 1300 mm in einem Ofen der Fa. HTM Reetz befindlich, die Rohrrestlänge am Roheingang und die Rohrrestlänge am Rohrausgang wird mit elektrischen Heizbändern beheizt) wird mit 100 g des Katalysators B beschickt. Die Länge der Katalysatorschüttung beträgt 650 mm. Die Position der Katalysatorschüttung im Reaktionsrohr ist längsmittig. Nach unten und nach oben wird das Restreaktionsrohrvolumen mit Steatitkugeln (Inertmaterial; Durchmesser: 2–3 mm) aufgefüllt, wobei die gesamte Reaktionsrohrbeschickung nach unten auf einem Kontaktstuhl der Höhe 10 cm aufsitzt.

3. Präparierung eines Reaktionszone C-Reaktors

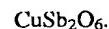
- a) Herstellung einer Ausgangsmasse C1
- [0184] 4620 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 153,2 g NH_4VO_3 werden bei 60°C in 5 l auf 60°C vortemperierte Wasser unter ständigem Rühren gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Aufrechterhaltung der 60°C innerhalb von 1 min unter Röhren 421,7 g einer 76 gew.-%igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung. Dann werden unter Röhren zunächst 10,9 g Diammoniumsulfat und anschließend 317,8 g pulverförmiges Sb_2O_3 (Senarmontit) eingearbeitet. Die resultierende Mischung wird dann innerhalb von 30 min. auf 90°C erwärmt (Mischung 1). Parallel werden 424,9 g CsNO_3 bei 90°C in 850 ml auf 90°C vortemperierte Wasser zu einer Lösung 1 gelöst. Dann werden unter Aufrechterhaltung der 90°C innerhalb von 4 min 446,5 g einer wäßrigen, 90°C aufweisenden, Kupfernitratlösung (15,5 Gew.-% Cu) unter ständigem Rühren zu Mischung 1 getropft. Nachfolgend wird bei einer Ausgangstemperatur von 110°C sprühgetrocknet (Fa.: Niro DK, Typ: Niro A/S Atomizer Transportable Minor Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK). Es wird ein Sprühpulver der Körnung 20 bis 30 µm erhalten, das die Ausgangsmasse C1 bildet und die nachfolgende molare Elementstöchiometrie (nach Calcination) aufweist:



b) Herstellung einer Ausgangsmasse C2

- [0185] In 4 l Wasser werden unter Röhren 880 g pulverförmiges Sb_2O_3 (Senarmontit) mit einem Sb-Gehalt von 83 Gew.-% bei 20°C suspendiert. Anschließend wird in die Suspension unter Aufrechterhaltung der 20°C eine Lösung von 670,5 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 4 l Wasser eingerührt. Dabei wird eine wäßrige Suspension erhalten, die noch 2 h bei 80°C nachgerührt und dann sprühgetrocknet wird (Austrittstemperatur: 110°C, Fa.: Niro DK, Typ: Niro A/S Atomizer Transportable Minor Anlage, Zentrifugalzerstäuber der Fa. Niro, DK). Das Sprühpulver weist eine Körnung von 20–30 µm auf. 700 g des Sprühpulvers werden in einem zylindrischen Drehrohrofen (Länge: der Calcinationskammer 0,50 m; Innendurchmesser: 12,5 cm) unter Durchleiten von 200 Nl/h Luft wie folgt thermisch behandelt: Innerhalb von 1 h wird linear auf 150°C erwärmt. Dann wird innerhalb von 4 h linear auf 200°C aufgeheizt. Anschließend wird innerhalb von 2 h linear auf 300°C und dann innerhalb von 2 h linear auf 400°C aufgeheizt. Abschließend wird innerhalb von 48 h linear auf 900°C aufgeheizt.

- [0186] Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird ein Pulver erhalten, das eine spezifische BET Oberfläche von 0,3 m²/g aufweist. Dieses Pulver bildet die Ausgangsmasse C2 und zeigt im wesentlichen die Beugungsreflexe von CuSb_2O_6 (Vergleichsspektrum 17-0284 der JCPDS-ICDD Kartei). Die Ausgangsmasse C2 weist die nachfolgende molare Elementstöchiometrie auf:



c) Katalysatorherstellung

- [0187] Von der Ausgangsmasse C1 und von der Ausgangsmasse C2 werden der Gemischstöchiometrie (nach Calcination) ($\text{Mo}_{12}\text{P}_{1,5}\text{V}_{0,6}\text{Cs}_1\text{Cu}_{0,5}\text{Sb}_1\text{S}_{0,04}\text{O}_x$)₁ ($\text{Cu}_1\text{Sb}_2\text{O}_6$)_{0,5} entsprechende Mengen innig gemischt. Dann werden zu 500 g der vorgenannten Mischung 2 Gew.-% feinteiliger Graphit (laut Siebanalyse min. 50 Gew.-% < 24 µm; 24 µm < max. 10 Gew.-% < 48 µm; 5 Gew.-% > 48 µm; BET Oberfläche: 10 m²/g) als Tablettierhilfe zugemischt.

- [0188] In einer Tablettenepressmaschine (Typ: Kilian S 100) werden aus der Mischung ohne Anwendung weiterer Zusätze zylindrische Ringe der Geometrie 7 mm (Außendurchmesser) × 7 mm (Höhe) × 3 mm (Lochdurchmesser) geformt.

- [0189] Anschließend werden 500 g der Ringe in einem Umluftofen (Fa. Nabertherm, ca. 80 l Innenvolumen) unter einem ständigen Luftstrom (500 Nl/h · kg Feststoff) wie folgt thermisch behandelt: Mit 4°C/min wird von 25°C auf 270°C aufgeheizt, wobei die Zwischentemperaturen 180°C, 220°C und die Endtemperatur 270°C jeweils 30 min gehalten werden. Abschließend wird die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 2°C/min auf 370°C erhöht und dieser Temperatur während 6 h aufrechterhalten.

- [0190] Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Hohlzylinder zu Splitt einer Längstausdehnung von 1,6–3 mm verarbeitet. Dieser Splitt bildet in der Reaktionszone C zu verwendenden Multimetallocidkatalysator C.

DE 102 19 685 A 1

d) Beschickung des Reaktionszone C-Reaktors

[0191] Mit 75 g des Multimetallocidkatalysators C wird ein vertikal stehendes Reaktorrohr (Rohrlänge: 1800 mm; Wanddicke: 1 mm; Innendurchmesser: 8 mm; Reaktormaterial: V2A-Stahl; auf einer längsmittigen Länge von 1600 mm in einem Ofen der Fa. HTM Reetz befindlich) beschickt. Die Länge der Katalysatorschüttung beträgt 1000 mm. Die Position der Katalysatorschüttung im Reaktionsrohr ist längsmittig. Nach unten und nach oben wird das Restreaktionsrohrvolumen mit Steatikugeln (Inertmaterial; Durchmesser: 2–3 mm) aufgefüllt, wobei die gesamte Reaktionsrohrbeschickung nach unter auf einem Kontaktstuhl der Höhe 10 cm aufsitzt. Die Rohrrestlänge am Rohreingang und die Rohrrestlänge am Rohrausgang wird mit elektrischen Heizbändern beheizt.

10

4. Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens

A) Der Reaktionszone A-Reaktor aus 1. wird bei einer Außenwandtemperaturregelung längs der Heizzone von 500°C (bezogen auf ein mit einem identischen Inertgasstrom durchströmtes Rohr) mit einem Gemisch aus 20 Nl/h iso-Butan, 10 Nl/h Luft und 8 g/h Wasserdampf als Reaktionsgasgemisch beschickt.

15

[0192] Das iso-Butan wird dabei mittels eines Massendurchflußreglers der Fa. Brooks zudosiert, während das Wasser mittels einer HPLC Pump 420 der Fa. Kontron zunächst flüssig in einen Verdampfer dosiert, in selbigem verdampft und dann mit dem iso-Butan und der Luft vermischt wird. Die Temperatur des Beschickungsgasmisches beträgt bei der Beschickung 150°C. Mittels einer sich am Reaktorausgang befindlichen Druckregelung der Fa. REKO wird der Ausgangsdruck am Rohrreaktor auf 1,5 bar eingestellt.

[0193] Hinter der Druckregelung wird das Produktgasgemisch A auf Normaldruck entspannt und abgekühlt, wobei der enthaltene Wasserdampf auskondensiert. Das verbleibende Gas wird mittels GC (HP 6890 mit Chem.-Station, Detektoren: FID; WLD, Trennsäulen: Al₂O₃/KCl (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco) analysiert. In entsprechender Weise wird auch das Beschickungsgasmisch analysiert.

25

[0194] Nach drei Wochen Betriebsdauer werden die folgenden Analysenergebnisse erhalten:

	Beschickungsgasmisch (Vol.-%)	Produktgasgemisch A (Vol.-%)
iso-Butan	50	33
iso-Buten	–	10
Stickstoff	20	17,5
Wasserdampf	25	26
Sauerstoff	5	–
CO	–	< 0,1

40

	Beschickungsgasmisch (Vol.-%)	Produktgasgemisch A (Vol.-%)
CO ₂	–	2,5
H ₂	–	11
Propen	–	< 0,1
Propan	–	< 0,1
Ethen	–	< 0,1
Ethan	–	< 0,1

55 [0195] Diesen Werten entspricht ein auf einmaligen Durchsatz bezogener iso-Butanumsatz von 25 mol.-% und eine Selektivität der iso-Butenbildung von 90 mol.-%.

[0196] Der Reaktionszone B-Reaktor aus 2. wird auf seinem im Ofen befindlichen Teil auf eine Außenwandtemperatur (bezogen auf ein mit einem identischen Inertgasstrom durchströmtes Rohr) geregelt, bei der der iso-Butanumsatz bei einmaligem Durchgang von Reaktionsgemisch 98 mol-% beträgt. Das Heizband am Reaktionsrohreingang (dort wo sich der Kontaktstuhl befindet) wird ebenfalls auf diese Temperatur eingestellt und das Heizband am Reaktionsrohrausgang wird auf eine 50°C niedrigere Temperatur eingestellt. Aus dem Produktgasgemisch A werden alle von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteile abgetrennt.

[0197] Das verbleibende Gemisch aus 15 Nl/h iso-Butan und 4,5 Nl/h iso-Buten bildet zusammen mit 45 Nl/h Luft und 7 Nl/h Wasserdampf das Beschickungsgasmisch für den Reaktionszone B-Reaktor. Die Temperatur des Beschickungsgasmisches wird auf Reaktoraußenwandtemperatur gebracht. Mittels einer sich am Reaktionsrohrausgang befindlichen Druckregelung wird der Ausgangsdruck des Reaktors auf 1,3 bar eingestellt.

[0198] Hinter der Druckregelung wird das Produktgasgemisch B (Temperatur = 300°C) auf Normaldruck entspannt und mittels GC (HP 6890 mit Chem-Station, Detektoren: WLD, FID, Trennsäulen: Poraplot Q (Chrompack), Carboxen

DE 102 19 685 A 1

1010 (Supelco)) analysiert. In identischer Weise wird auch das Beschickungsgasmisch analysiert.
 [0199] Nach 3 Wochen Betriebsdauer werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	Beschickungsgasmisch (Vol.-%)	Produktgasgemisch B (Vol.-%)
iso-Butan	21	20,5
iso-Buten	6,5	< 0,1
H ₂	-	-
O ₂	12,5	3
N ₂	50	49
H ₂ O	10	19
Methacrolein	-	5,2
Methacrylsäure	-	< 0,1

[0200] Diesen Werten entspricht ein auf einmaligen Durchgang bezogener iso-Butenumsetz von 98 mol-% und eine Selektivität der Methacroleinbildung von 84 mol-%.

[0201] Der Reaktionszone C-Reaktor wird auf seinem im Ofen befindlichen Teil auf eine Außenwandtemperatur von 290°C (bezogen auf ein mit einem identischen Inertgasstrom durchströmtes Rohr) geregelt.

[0202] Das Heizband am Reaktionsrohreingang (dort wo sich der Kontakt befindet) wird auf 290°C eingestellt und das Heizband am Reaktionsrohrausgang wird auf 200°C eingestellt.

[0203] Das Beschickungsgasmisch des Reaktionszone C-Reaktors besteht aus 29 Nl/h Luft und dem Produktgasgemisch B (73 Nl/h). Die Temperatur des Beschickungsgases wird auf 290°C gebracht.

[0204] Mittels einer sich am Reaktorausgang befindlichen Druckregelung wird der Druck am Reaktionsrohrausgang auf 1,3 bar eingestellt.

[0205] Hinter der Druckregelung wird das Produktgasgemisch C (Temperatur: 200°C) auf Normaldruck entspannt und mittels GC (HP 6890 mit Chem-Station, Detektoren: WLD, FID, Trennsäulen: Poraplot Q (Chrompack), Carboxen 1010 (Supelco) analysiert. In entsprechender Weise wird auch das Beschickungsgas analysiert.

[0206] Nach 3 Wochen Betriebsdauer werden folgende Ergebnisse erhalten:

	Beschickungsgasmisch (Vol.-%)	Produktgasgemisch C (Vol.-%)
N ₂	58	58
O ₂	8	6
H ₂ O	14	14
Methacrolein	3,5	1,4
Methacrylsäure	< 0,1	1,7

[0207] Diesen Werten entspricht ein auf einmaligen Durchgang bezogener Methacroleinumsatz von 60 mol.-% und eine Selektivität der Methacrylsäurebildung von 81 mol.-%.

5. Vergleichsbeispiele

A) Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß 4. wird wiederholt. Bei der Beschickung des Reaktionszone B Reaktors wird als Beschickungsgasmisch jedoch ein Gemisch aus dem gesamten Produktgasgemisch A (41 Nl/h, von denen ein Anteil von 11 Nl/h Wasserdampf ist) und 45 Nl/h Luft verwendet.

Die Belastung der Katalysatorbeschickung im Reaktionszone B-Reaktor mit iso-Buten bzw. Sauerstoff beträgt damit ebenso wie in 4. 4,5 Nl/h iso-Buten und 9 Nl/h Sauerstoff und die Belastung der Katalysatorbeschickung im Reaktionszone C-Reaktor mit Methacrolein bzw. Sauerstoff beträgt ebenso wie in 4. 3,8 Nl/h Methacrolein und 8 Nl/h Sauerstoff.

Nach 3 Wochen Betriebsdauer werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

DE 102 19 685 A 1

	Beschickungsgasmisch (Vol.-%)	Produktgasgemisch C (Vol.-%)
5	N ₂ 55	55
10	O ₂ 6,5	4,5
	H ₂ O 15	15,5
15	Methacrolein 3	1,8
20	Methacrylsäure < 0,1	0,9

Diesen Werten entspricht ein auf einmaligen Durchgang bezogener Methacroleinumsatz von 40 mol.-% und eine Selektivität der Methacrylsäurebildung von 75 mol.-%.

B) Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß 4. wird wiederholt, jedoch werden für das Beschickungsgas für den Reaktionszone B-Reaktor nicht 45 Nl/h Luft, sondern 9 Nl/h reiner molekularer Sauerstoff verwendet. Der Gesamtgehalt des Produktgasgemisches C an iso-Butyraldehyd + iso-Buttersäure ist gegenüber der Versuchsdurchführung in 4. spürbar erhöht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan, bei dem man
 - A) in einer Reaktionszone A das iso-Butan einer partiellen selektiven heterogen katalysierten Dehydrierung in der Gasphase unter Bildung eines Produktgemisches A, das iso-Buten und nicht umgesetzter iso-Butan enthält, unterwirft,
 - B) iso-Butan und iso-Buten enthaltendes Produktgasgemisch A zur Beschickung einer Reaktionszone B verwendet und in der Reaktionszone B das iso-Buten einer selektiven heterogen katalysierten Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase unter Bildung eines Methacrolein enthaltenden Produktgasgemisches B mit der Maßgabe unterwirft, dass der molare Umsatz an iso-Buten ≥ 95 mol.-% beträgt und
 - C) Methacrolein enthaltendes Produktgasgemisch B ohne vorherige Abtrennung von darin enthaltenen Bestandteilen zur Beschickung einer Reaktionszone C verwendet und in der Reaktionszone C des Methacrolein einer selektiven heterogen katalysierten Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase unter Bildung eines Methacrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches C unterwirft,
- dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem iso-Butan und iso-Buten enthaltenden Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B von den darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens 80 mol-% abtrennt und der in der Reaktionszone B benötigte molekulare Sauerstoff der Reaktionszone B in Begleitung von molekularem Stickstoff zugeführt wird, wobei das molekulare Verhältnis V von molekularem Sauerstoff zu molekularem Stickstoff 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass V 1 : 3 bis 1 : 10 beträgt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass V 1 : 3 bis 1 : 6 beträgt.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Quelle für den in der Reaktionszone B benötigten Sauerstoff wenigsten teilweise Luft verwendet wird.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem iso-Butan und iso-Buten enthaltenden Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B von den darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens 90 mol-% abtrennt.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem iso-Butan und iso-Buten enthaltenden Produktgasgemisch A vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B von den darin enthaltenen, von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen, Bestandteilen wenigstens 95 mol-% abtrennt.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone A der Umsatz von iso-Butan ≥ 5 mol-% bis ≤ 30 mol-% beträgt.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abtrennung der von iso-Butan und iso-Buten verschiedenen Bestandteile aus dem Produktgasgemisch A so durchführt, dass man das Produktgasgemisch A mit einem organischen Lösungsmittel in Kontakt bringt, in welchem iso-Butan und iso-Buten bevorzugt absorbiert werden und durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping das iso-Butan und iso-Buten aus dem Absorbat befreit und zur Beschickung der Reaktionszone B verwendet.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Umsatz an iso-Buten in der Reaktionszone B ≥ 97 mol-% beträgt.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Umsatz an iso-Buten in der Reaktionszone B ≥ 98 mol-% beträgt.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Produktgasgemisch B zum Zweck der Beschickung der Reaktionszone C mit Luft ergänzt.